ÜBER DIE BILDUNG DER GLYKURONSÄURE BEI DER OXYDATION VON CELLULOSE UND ANDEREN KOHLEHYDRATEN.

ZUR KENNTNIS DER LIGNINSULFOSÄUREN.

ZUR KENNTNIS DES 2,4-DINITROCHLORBENZOLS.

Heinrich KOCH.

Diss. München 1927

ÜBER DIE BILDUNG DER GLYKURONSÄURE BEI DER OXYDATION VON CELLULOSE UND ANDEREN KOHLEHYDRATEN.

ZUR KENNTNIS DER LIGNINSULFOSÄUREN.

ZUR KENNTNIS DES 2,4-DINITROCHLORBENZOLS.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät (II.Sektion)

der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt

im November 1927

von

Heinrich KOCH

aus

Regensburg.

Berichterstatter: Geh.Rat Professor Dr.H.WIELAND.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Januar 1928.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0059

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Professor Dr. Ludwig KALB,

auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie

Herrn Geheimrat Professor Dr.Richard WILLSTÄTTER und

Herrn Geheimrat Professor Dr.Heinrich WIELAND

für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

ÜBER DIE BILDUNG VON GLYKURONSÄURE BEI DER OXYDATION VON CELLULOSE UND ANDEREN KOHLEHYDRATEN.

Einleitung 1

Allgemeiner Teil.

A. Bildung der Glykuronsäure durch Oxydation von Cellulose 4

B. Bildung der Glykuronsäure aus Stärke, Maltose und Glykose 10

Zusammenfassung der Resultate 15

Experimenteller Teil.

Versuche zu A..... 16

Versuche zu B..... 20

ZUR KENNTNIS DER LIGNINSULFOSÄUREN.

Einleitung und Übersicht 27

Zur Isolierung der Ligninsulfosäuren.

A. Fällungsmethoden 29

B. Dialyse 34

C. Methylierung 39

Experimenteller Teil.

Versuche zu A..... 40

Versuche zu B..... 41

Versuche zu C..... 43

Oxydationsversuche 44

ZUR KENNTNIS DES 2,4-DINITROCHLORBENZOLS..... 46

ÜBER DIE BILDUNG DER GLYKURONSÄURE BEI DER OXYDATION VON CELLULOSE UND ANDEREN KOHLEHYDRATEN.

Einleitung.

Eine im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitete Aldehydcarbonsäure ist die schon von A.v.BAEYER[1] in ihrer Konstitution richtig erkannte d-Glykuronsäure. Im tierischen Organismus findet man sie in gebundener Form im Harn[2] und im Blut[3], wo sie im Stoffwechsel aus Traubenzucker gebildet wird. Die Bedeutung der Glykuronsäure liegt hier in ihrer Eigenschaft, sich mit hydroxylhaltigen Stoffen zu paaren, d.h. sich unter Austritt von 1 Molekül Wasser zwischen ihrem glukosidischen Hydroxyl und dem des „Paarlings" zu verbinden[4].

Von besonderer Bedeutung ist, dass hierbei giftige Stoffe unschädlich gemacht werden können; so wird z.B. Karbolsäure in die ungiftige Phenolglykuronsäure[5] umgewandelt, die dann vom Organismus ausgeschieden wird. Auf einem ähnlichen Entgiftungsprozess beruht auch die Bildung des Farbstoffes „Indischgelb"[6], der im sogen. Jaune indien oder Piuri enthalten ist, und in Indien durch Erhitzen des Harnes von mit Mangoblättern gefütterten Kühen erhalten wird.

---

1) Ann. 155, 172.
2) H.JAFFE, Z.f.phys.Chem. 2, 47; SCHMIEDEBERG u.MEYER, Z.f.phys.Chem. 3, 422.
3) P.MAYER, Z.f.phys.Chem. 32, 518 (1901); H.STEPP, Z.f.phys.Chem. 107, 264(1919).
4) E.FISCHER u. O.PILOTY, B. 24, 524 (1891).
5) SALKOWSKY u. C.NEUBERG, Biochem.Ztschr. 2, 307 (1907).
6) C.GRAEBE, Ann. 254, 264.

In nicht geringerem Maße kommt die Glykuronsäure im Pflanzenreiche[1] vor. Auch hier ist sie nur in gepaarter Form anzutreffen. E.SCHMIDT und F.FOCKE[2] konnten sie als Polyglykuronsäuren in Braunalgen (Fucus und Laminaria) in grösserer Menge nachweisen und daraus isolieren. In derselben polymeren Form bildet sie nach E.SCHMIDT, K.MEINEL und E.ZINTL[3] einen Bestandteil der Hölzer und des aus diesen mit 5 %iger Natronlauge extrahierbaren Kohlehydratgemisches, welches unter dem Namen „Holzgummi" längst bekannt war. An dieser Stelle sei auch noch erwähnt, dass eine isomere Form der Glykuronsäure, die Galakturonsäure, in der Natur als Baustein der Pektine[4] vorkommt.

Trotz dieses weit verbreiteten Vorkommens ist es noch nicht gelungen, künstlich grössere Mengen freier Glykuronsäure zu erhalten, obwohl es an Versuchen nicht gefehlt hat. So konnte J.JOLLES[5] Glykose in 2 %iger wässriger Lösung mit 12 %igem Wasserstoffsuperoxyd zu Glykuronsäure oxydieren und dieselbe durch ihr Bromhydrazinderivat sowie durch Oxydation zur Zuckersäure nur qualitativ nachweisen. Ebenso gelang es DAFERT[6] Mannit mit Salpetersäure zu Glykuronsäure zu oxydieren und HERZFELD[7] konnte in einem Oxydationsgemisch von Glykose, rotem Quecksilberoxyd und Barythydrat, wenn er dasselbe längere Zeit stehen liess, Glykuronsäure feststellen. E.FISCHER und O.PILOTY[8] konnten dagegen durch Reduktion des Laktons der Zucker-

---

1) CZAPEK, „Biochemie der Pflanzen" (1905).
2) B. 59, 1585 (1926).
3) B. 60, 503 (1927).
4) F.EHRLICH, Ch.Ztg. 41, 197 (1917).
5) Biochem.Z. 34, 242 (1911).
6) Z.d.V.Z. 34, 537.
7) ebenda 37, 337.
8) l.c.

säure in saurer Lösung mittels Natriumamalgam Glykuronsäure darstellen; allerdings ebenso, wie die bereits erwähnten Autoren nur in äusserst geringer Ausbeute. Bis heute gelingt es nur grössere Mengen Glykuronsäure aus dem schon erwähnten Farbstoff „Indischgelb"[1] darzustellen. Dieser Weg ist aber jetzt gesperrt, da das Indischgelb durch ein englisches Gesetz dem Handel entzogen worden ist.

Es ist nun schon lange bekannt, dass Glykuronsäure auch ein Bestandteil der Oxycellulose ist. Bereits O.v.FABER[2] stellte fest, dass Oxycellulose aus Baumwolle bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol gibt und vermutete - ebenso wie zu gleicher Zeit L.VIGNON[3] - daher im Glykuronsäurelakton die Grundsubstanz der Oxycellulosen. E.HEUSER und F.STÖCKIGT[4] konnten die Anwesenheit der Säure durch die Naphtoresorcinprobe und die Feststellung, dass Oxycellulose neben Furfurol auch Kohlendioxyd abspaltet, bestätigen; doch führte ihr Versuch, durch Behandlung von Oxycellulose mit verdünnter Schwefelsäure daraus Glykuronsäure abzuspalten, zu keinem Erfolg. Erst L.KALB und F.v.FALKENHAUSEN[5] konnten diese Lücke schliessen, als sie Cellulose, in Schweizers Reagens gelöst, mit Kaliumpermanganat oxydierten. Sie erhielten mit steigendem Oxydationsgrad zunächst Oxycellulosen, die immer grössere Kupferzahlen gaben und zugleich stärker werdende Naphtoresorcinreaktion zeigten. Bei einem Oxydationsgrad von 0,5 - 2 Sauerstoffatomen pro $C_6H_{10}O_5$ erhielten sie nur noch wasserlös-

---

1) H.THIERFELDER, Z.phys.Chem. 11, 388.
2) B. 32, 2598. - Vorher auch schon von C.CROSS, E.BEVAN u.L.BEADLE, die jedoch die mögliche Bildung der Glykuronsäure nicht aussprachen. B. 26, 2520 (1893).
3) Bull.soc.Chim. 21, 599.
4) Cell.Chem. 3, 61.
5) Diss. München, 1927.

liche Oxydationsprodukte, die sie durch Dialyse von beigemengten Salzen reinigten. Aus dem Reinigungsprodukt konnten sie die Glykuronsäure als Cinchoninsalz isolieren und zwar auf Anhieb in der verhältnismässig beträchtlichen Menge von 8-9 % der Theorie (bezogen auf die angew. Cellulose). Bei dieser Oxydation in Lösung scheint die Säure in viel grösserer Menge zu entstehen, als bei der bisher nur studierten Oxydation der Cellulose im festen Zustande. Von wesentlichem theoretischen Interesse ist, dass die Cellulose, wie hieraus hervorgeht, ohne saure Hydrolyse zu Glykuronsäure oxydiert werden kann. Da nach F.HESS[7] die Auflösung der Cellulose in Kupferoxyd - Ammoniak mit keiner Hydrolyse verbunden ist (nach HESS ist die Lösung bei Luftabschluss unbegrenzt lange unverändert haltbar), so geht hier die Bildung der Glykuronsäure nicht über die Glykose, sondern direkt über das Polysaccharid.

Allgemeiner Teil.

A. Bildung der Glykuronsäure durch Oxydation von Cellulose.

Der Zweck vorliegender Arbeit war, zu untersuchen, inwieweit sich die Ausbeute an Glykuronsäure durch Oxydation von in Kupferoxyd-Ammoniak gelöster Cellulose gegenüber dem Resultat von L.KALB und F.v.FALKENHAUSEN noch steigern liesse. Dazu war es zunächst nötig, einen Weg zu finden, welcher erlaubte, die Säure aus dem Oxydationsgemisch in einfacher Weise quantitativ abzuscheiden. Die Anwendung der Dialyse konnte hierbei nicht in Betracht kommen; bei den Versuchen von KALB und v.FALKENHAUSEN, die die quantitative Bestimmung der Säure nicht bezweckten, dürfte wohl ein grosser Teil derselben mit durch die Membran hindurchdiffundiert und damit verloren gegangen sein. Es war ja überhaupt überraschend, dass noch so beträcht-

liche Mengen Glykuronsäure im Hülleninhalt vorgefunden wurden. KALB und v.FALKENHAUSEN vermuteten daher, dass die Säure hier zunächst in irgend einer - sei es adsorptiven oder chemischen - Bindung an höher molekulare Kolloide vorliegt und erst im Verlauf der zur Isolierung des Cinchoninsalzes führenden Operationen losgetrennt wird.

Als erstes wurde daher versucht, im Oxydationsgemisch die Schwermetallsalze auszufällen und die Glykuronsäure dann von den noch anwesenden Alkalisalzen durch Alkohol zu extrahieren. Dieser Versuch führte jedoch zu keinem Erfolg, da sich herausstellte, dass die Glykuronsäure hartnäckig von allen Schwermetallsalzniederschlägen adsorbiert wird. Schon der Versuch, die löslichen Oxydationsprodukte vom Mangandioxyd durch Filtration abzutrennen, zeigte, dass die Glykuronsäure fast ausschliesslich daran haften blieb und weder durch Waschen noch durch Auskochen mit Wasser zu entfernen war. Auf das Vorhandensein der Glykuronsäure wurde geprüft mit dem von C.TOLLENS[1] angegebenen Reagens Naphtoresorcin - Salzsäure und unter Ausschütteln des Farbstoffes mit Benzol[+]. Reduzierte man das Mangandioxyd mit schwefliger Säure und versuchte dann Mangan und Kupfer aus der Lösung als Carbonate zu fällen, so hielten diese einen Teil der Glykuronsäure fest. Diese merkwürdigen Adsorptionserscheinungen sprechen ebenso wie die eigenartige Isolierung durch Dialyse nach L.KALB und F.v.FALKENHAUSEN für deren schon erwähnte Vermutung, dass die Glykuronsäure an lösliche kolloidale Bestandteile, etwa stark abgebaute Cellulose-Dextrine adsorbiert oder

---

1) B. 41, 1788 (1908); Cell.Chem. 3, 61.

[+]) Bei Gegenwart von Mangandioxyd nach dessen Reduktion mit schwefliger Säure.

chemisch gebunden vorliegt. Es wurde daher eine vorherige Ausfällung der Schwermetallsalze überhaupt unterlassen und nach der Reduktion des Mangandioxydes versucht, die Glykuronsäure als schwerlösliches basisches Blei- oder Bariumsalz abzuscheiden. Die Abscheidung als basisches Bariumsalz erwies sich aber als nicht zweckmässig wegen der in der Lösung in grosser Menge vorhandenen Sulfate. Gut gelang dagegen die Abscheidung aus dem mit Schwefeldioxyd reduzierten Oxydationsgemisch mit basischem Bleiacetat oder einfacher mit suspendierter Bleiglätte bei Zimmertemperatur. Die Zerlegung dieser Bleiniederschläge durch Schwefelwasserstoff, womit die nachfolgende Isolierung der Glykuronsäure versucht wurde, konnte wieder nicht befriedigen, da auch das Bleisulfid die Säure im hohen Maße adsorbierte. Besser verlief die Zersetzung des Bleiglätte-Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure. In beiden Fällen erhält man Lösungen, die neben Glykuronsäure freie Schwefelsäure enthalten. Die Abscheidung der Glykuronsäure aus diesen Lösungen in Form des Cinchoninsalzes nach C.NEUBERG[1] war zur quantitativen Bestimmung nicht geeignet, da das erhältliche Salz hierfür nicht rein genug und ein wiederholtes Umkristallisieren wiederum mit zu grossen Verlusten verbunden war. Es wurde daher auf die Methode von B.TOLLENS[2] zurückgegriffen, wonach die Glykuronsäure durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergeführt und als Furfurol-Phloroglucid bestimmt wird.[+] Die Methode wurde zunächst auf die erwähnten Lösungen, welche durch Zersetzen des Bleioxyd-Nieder-

---

1) B. 33, 3322 (1900).
2) l.c. ABDERHALDEN: „Handbuch d. Biochemie, Bd.II, 139.
+) Selbstverständlich wurden auch Kontrollversuche mit dem zur Verwendung gelangten Ausgangsmaterial (Filtrierpapier) selbst ausgeführt, da ja bekanntlich Pentosane, die darin vorhanden sein konnten, ebenfalls Furfurol liefern. Diese Kontrollversuche ergaben keine wägbaren Mengen Furfurol-Phloroglucid.

schlages einerseits mit Schwefelwasserstoff, andererseits mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurden, angewandt. Die Lösungen wurden hierfür vorher neutralisiert und im Vakuum stark eingedampft. Die diesbezüglichen Versuche sind in Tabelle 1 unter Nr. 10 und 11 aufgeführt. Die Cellulose wurde hier in dem theoretisch für die Bildung von Glykuronsäure günstigsten Oxydationsverhältnis von $C_6H_{10}O_5$: O = 1 : 2 oxydiert. Wie man sieht, betrug die Ausbeute bei Zersetzung des Bleiglätteniederschlages mit Schwefelsäure (Versuch 11) mit 24,9 % d.Th. mehr als das 3-fache wie beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff.

In der Hauptversuchsreihe (1-4) wurde der Einfluss des Oxydationsgrades auf die Ausbeute an Glykuronsäure untersucht. Die Bestimmung der Säure wurde hierbei wesentlich weiter vereinfacht, indem man die Salzsäuredestillation direkt mit dem mit schwefliger Säure behandelten und im Vakuum stark eingedampften Oxydationsgemisch ausführte. Die Ausbeuten sind in Spalte I der Tabelle 1 verzeichnet. Es kamen 1-4 Atome Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$ zur Anwendung. Um eine Kontrolle dafür zu haben, dass die Furfurolbildung durch die verhältnismässig grossen anwesenden Mengen von Salz nicht gestört wird, wurde daneben in jeweils aliquoten Teilen der reduzierten Oxydationsgemische die Glykuronsäure in der weiter oben beschriebenen Weise mit Bleioxyd gefällt und einerseits der Bleioxydniederschlag selbst (Spalte IIa), andererseits die vom Bleioxydniederschlag filtrierte und eingedampfte Lösung (IIb) der Salzsäuredestillation unterworfen. Die Ausfällung mit Bleioxyd erwies sich dabei als recht vollkommen; die Filtrate enthielten nur bei den Versuchen 1 und 2 noch nennenswerte Mengen an Glykuronsäure.

Im übrigen zeigt die gute Übereinstimmung der Ausbeutezahlen in Spalte I mit denen der Spalte IIa bezw. IIa + IIb, dass die direkt mit den eingedampften Oxydationsgemischen ausgeführte Salzsäure-Destillation einwandfrei ist, also durch die anwesenden Schwermetallsalze nicht gestört wird. Weiter spricht übrigens noch für die Verlässigkeit der Methode die Übereinstimmung der Ausbeutezahlen speziell der Vers.Nr.2 u. 11.

Was die Beziehung zwischen Oxydationsgrad und Ausbeute betrifft, so zeigen die Versuche 1 - 4 mit aller Deutlichkeit, dass der theoretisch günstigste Oxydationsgrad von 2 Atomen Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$ sich auch im Experiment als der mit Abstand günstigste erwies. Auffallend erscheint es allerdings gerade angesichts dieser Tatsachen, und einstweilen noch unverständlich, dass die Ausbeute nicht über 25 % der Theorie zu steigern war.

Selbstverständlich lag es im Bereich der gestellten Aufgabe, auch andere Oxydationsmittel und andere Lösungsformen der Cellulose heranzuziehen. Die Möglichkeiten sind aber beschränkt. Kupferoxyd-Ammoniak verträgt sich nur mit wenigen Oxydationsmitteln. So scheiden Chlor, Hypochlorit, Wasserstoffsuperoxyd aus, da sie die Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung zersetzen. Dagegen war Kaliumpersulfat anwendbar, bewirkte jedoch unangenehme Aussalzungserscheinungen und gab, wie die Versuche 5 und 6 zeigen, keine guten Ausbeuten.

Es lag nahe, auch Oxydationsversuche mit Viskose auszuführen. Diese Lösungsform der Cellulose wurde aber als gänzlich ungeeignet gefunden. Der Sauerstoff wirft sich hier zunächst auf die Xanthogengruppe, die sich als leichter oxydabel erweist als das Polysaccharid. Es ist ja auch vom einfachen Äthyl-Xanthogenat bekannt, dass es leicht am Schwefel oxydiert wird, wobei Xanthogendisulfid entsteht. Bevor eine nennenswerte Oxydation der Cellulose eintritt, werden sehr

Tabelle 1.

Ausgangsmaterial je 1 g	Oxydationsmittel	Atome Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$	Ausbeuten an Glykuron in g und % der Theorie+): I Salzsre.-destillat. d.Trockenrückstand. d.ges. Oxydationsgemisches	%	II a Salzsre.-destillat. d.Bleiglätteniederschlages	%	II b Salzsre.-destillat. d.Filtrates vom Bleiglätteniederschlag	%	II a + II b	%
Cellulose	$KMnO_4$	1:1	0,0417 0,0399	3,9 3,7	0,0369 0,0354	3,4 3,3	0,0021 0,0039	0,2 0,3	0,0390 0,0393	3,6 3,6
(Filtrierpapier)	"	1:2	0,2754 0,2679	25,4 24,7	0,2703 0,2733	24,9 25,2	0,0094 Spuren	0,4	0,2745 -	25,1
	"	1:3	0,0687 0,0702	6,3 6,4	0,0687 0,0699	6,3 6,4	" "		- -	
"	"	1:4	0,0288 0,0270	2,7 2,5	0,0298 0,0256	2,7 2,3	" "		- -	
"	$K_2S_2O_8$	1:2	0,0267 0,0258	2,5 2,5	0,0267 -	2,3	- -		- -	
	"	1:3	0,0114	1,1						
Viskose	$KMnO_4$	1:20	0,0123	1,3						
Cellulose	"	1:2	0,0270	2,5						
	"	1:4	0,0090	0,8						
Cellulose	"	1:2	0,0771	7,1						
	"	1:2	0,2697	24,9						

Fällung der Glykuronsäure aus den Oxydationsgemischen mit PbO; Zersetzung der Fällung in Nr.10 mit H_2S, in Nr.11 mit H_2SO_4 u. Destillation der Filtrate von PbS- bezw. $PbSO_4$ mit Salzsäure.

+) Unter der Annahme, dass 1 Mol $C_6H_{10}O_5$ = 1 Mol Glykuron liefern kann. Man sieht, dass der empirisch festgestellte günstigste Oxydationsgrad dem theoretischen entspricht. Als Höchstausbeute bei der Oxydation mit 2 Atomen Sauerstoff konnten 25,4 % Glykuron erhalten werden.

grosse Mengen an Oxydationsmittel, dessen genaue Dosierbarkeit dabei verloren geht, verbraucht. Ausserdem treten auch hier Fällungen ein. Die Ausbeute an Glykuron war nur gering (siehe Versuch Nr.7).

Als weitere lösliche Form der Cellulose wurde noch ein durch hydrolytischen Abbau mit hochkonzentrierter Salzsäure dargestelltes Cellulose-Dextrin verwendet. Das Präparat war klar in verdünnter Natronlauge löslich und wurde darin mit Kaliumpermanganat oxydiert (Versuche 8 u. 9). Auch hier war die Ausbeute gering.

Vorstehende Untersuchungen führten demnach zu dem Ergebnis, dass die Oxydation der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak mit der theoretischen Menge Sauerstoff als günstigste Bedingung für den Übergang des Polysaccharides in Glykuronsäure anzusehen ist.

B. Bildung von Glykuronsäure aus Stärke, Maltose und Glykose.

Ausgehend von der Tatsache, dass die sogen. Oxycellulosen bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol abspalten, haben schon C.P.CROSS, E.J.BEVAN und L.BEADLE[1] ihre Oxydationsversuche auf andere Anhydrohexosen ausgedehnt und dabei gefunden, dass auch aus Stärke, Milchzucker und Rohrzucker Furfurol liefernde Oxydationsgemische erhalten werden können. Diese Forscher schliessen daraus auf ähnliche Vorgänge in der Pflanze, nämlich, dass auch dort die Furfurol bildenden Kohlehydrate, die Pentosen, wahrscheinlich durch Oxydationsprozesse aus Hexosen hervorgegangen sind. Sehr für diesen Gedanken spricht die wichtige Feststellung von SALKOWSKY und C.NEUBERG[2], dass die als Zwischenglied in Frage kommende d-Glykuronsäure in der Tat in l-Xylose überführbar ist.

---

1) B. 26, 2520 (1893).
2) Z.phys.Chem. 37, 464 (1903).

Es stand nun bis heute noch nicht fest, ob diesem in der Natur höchst wahrscheinlich stattfindenden Übergang notwendigerweise ein hydrolytischer Abbau des Hexosans - sei es nun Cellulose, Hemicellulose oder Stärke - zu Glykose nach Schema A vorausgehen muss, oder ob eine direkte Verwandlung ohne Lösung des Polysaccharid-Verbandes nach Schema B in Betracht zu ziehen sei.

A. Hexosan --- Glykose -- Glykuronsäure -- Pentose -- Pentosan

B. Hexosan --- Polyglykuronsäure[+] --- Pentosan
oder
mit Hexosen gepaarte Glykuronsäure

oder
Pentosan + Hexosan

Die oben erwähnten Versuche von CROSS und Mitarbeitern vermögen darüber keinen einwandfreien Aufschluss zu geben, da die Anhydro-Hexosen bei Gegenwart von Mineralsäuren mit Kaliumbichromat oxydiert worden waren. Was speziell die Oxydation der Cellulose zu Oxycellulosen betrifft, so war man bis vor kurzem ziemlich allgemein der Meinung, dass hier in erster Stufe eine Hydrolyse zu Glykose stattfinde, die erst nachträglich oxydiert werde. Erst in neuester Zeit haben H.HIBBERT und I.L.PARSONS[1] auf Grund ihrer Untersuchungen die andere Alternative, nämlich Oxydation primärer Alkoholgruppen der Cellulose ohne Zerstörung des Polysaccharid-Verbandes als erste und Hydrolyse als (besonders bei Gegenwart von Säure leicht stattfindende) Folgereaktion vertreten. Zu derselben Auffassung gelangten L.KALB und F.v.FALKENHAUSEN. Die von ihnen angewandte und im vorangehenden Abschnitt vorliegender Arbeit behandelte Methode der Oxydation in Kupferoxyd-Ammoniak kann wohl als beweisend

---

[+]) E.SCHMIDT, K.MEINEL u. E.ZINTL, B. 60, 303 (1927).

1) Cell.Chem. 7, 97 (1926); Soc.chem.Ind. 44, 473 (1925).

betrachtet werden für die Möglichkeit der direkten Oxydation der Cellulose zu Glykuronsäure oder einem poylsaccharidartigen Anhydroderivat dieser Säure.

Wegen der Wichtigkeit der Reaktion schien es wünschenswert, auch die Oxydation an den Anhydrohexosen unter ähnlichen, eine vorausgehende Hydrolyse zu Glykose jedenfalls ausschliessenden Bedingungen, also in schwach alkalischer oder neutraler Lösung erneut zu untersuchen.

Als Beispiele wurden Stärke und Maltose gewählt. Zum Vergleich wurde auch Glykose herangezogen. Zunächst soll von den Ergebnissen bei der Stärke die Rede sein. In der Tat zeigte es sich, dass auch dieses Polysaccharid mit Kaliumpermanganat leicht schon im Reagensglasversuch deutlich durch die Naphtoresorcin-Reaktion nachweisbare Mengen Glykuronsäure liefert. Die bei den systematischen Versuchen erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 Zusammengestellt.

Mit Wasser verkleisterte Weizenstärke entfärbt in der Kälte Permanganat in einer Menge von 2 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül $C_6H_{10}O_5$ bei mehrstündigem Stehen. Reduzierte man den ausgeschiedenen Braunstein mit Schwefeldioxyd, so ergab sich, dass die Stärke nicht ganz in Lösung gegangen war. Ebenso verhielt sie sich gegenüber Wasserstoffsuperoxyd (Versuche 17 u.18). Offenbar wird ein Teil der Stärke leichter durch das Oxydationsmittel angegriffen. Die weitere Untersuchung dieser Erscheinung wäre von Interesse. Da sie hier das Bild des Oxydationsverlaufes stört, wurde bei allen weiteren Versuchen (1-16) lösliche Stärke verwendet. Temperatur und Oxydationsgrad wurden variiert. Ausser Permanganat wurden auch andere Oxydationsmittel, nämlich Wasserstoffsuperoxyd und unterchlorige Säure zur Anwendung gebracht. Für die Bestimmung der Ausbeute wurde wieder die TOLLENS'sche Methode der Furfuroldestillation benützt. In Parallelversuchen wurde anfänglich (Versuche 3-6) auch hier einerseits die Glykuronsäure nach der Reduktion des Mangandioxyds als ba-

sisches Bleisalz gefällt und in dieser Form mit Salzsäure destilliert, andererseits in einfacherer Weise das gesamte Reaktionsgemisch nach Reduktion im Vakuum zum Sirup eingedampft und dieser mit Salzsäure destilliert. Da beide Methoden zu gut übereinstimmenden Resultaten führten, wurde in der Folge immer nach der bequemeren und etwas höhere Werte liefernden zweiten gearbeitet. Bei den Versuchen mit Wasserstoffsuperoxyd kam die Reduktion mit schwefliger Säure natürlich in Wegfall.

Es ist nun bekannt, dass Stärke und auch Glykose schon an und für sich, mit Salzsäure destilliert, geringe Mengen Furfurol liefern. Zur Vermeidung von Trugschlüssen war es daher nötig, diese Mengen in Blindversuchen genau festzustellen. Die dabei erhaltenen Phloroglucid-Niederschläge waren von schmutzigbrauner Farbe und stellten sicher kein reines Furfurolphloroglucid dar, das von schwarzgrüner Farbe ist. Des übersichtlichen Vergleiches halber wurden sie trotzdem in Glykuron umgerechnet und vorsichtshalber von den Glykuronausbeuten bei den Oxydationsversuchen in Abzug gebracht.

Die verwendete lösliche Stärke, für sich mit Salzsäure destilliert, lieferte 3,31 % Glykuron. Bei den Oxydationsversuchen wurden die höchsten Ausbeuten mit Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat als Katalysator, nämlich 22,46 % Glykuron (netto) erhalten. Weniger, nämlich 19,56 % Glykuron, entstand mit Hypochlorit und Nickelsulfat als Katalysator; weit geringere Ausbeuten lieferte Kaliumpermanganat, nämlich 15,89 %. Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak dagegen ergaben kaum mehr Glykuron als der Leerversuch.

Maltose und Glykose wurden in einigen Versuchen (19-24) unter den gleichen Bedingungen oxydiert, die sich bei Stärke als die vorteilhaftesten erwiesen hatten, nämlich mit Wasserstoff-

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Ausgangsmaterial	Angew. Menge in g	Oxydationsmittel	Oxydationsgrad	Phlorogluciid g	Gesamtausbeute an Glykuron in %	Ausbeute abzügl. 25, 26, 27
1	lösl. Stärke	2,1	70-75° $KMnO_4$	1:1	0,0598	7,88	4,57
2	" "	2,1	" "	1:1	0,0472	6,26	2,95
3	" "	2,5	" "	1:2	0,0712+)	7,86	5,55
4	" "	2,5	" "	1:2	0,0688+)	7,6	4,29
5	" "	2,5	" "	1:3	0,0710	7,84	4,53
6	" "	2,5	" "	1:3	0,0655+)	6,87	3,56
7	" "	2,5	20° $KMnO_4$	1:1	0,1720	19,0	15,69
8	" "	2,5	" $H_2O_2(NH_3)$	1:1	0,0334	3,7	0,39
9	" "	2,5	" " "	1:2	0,0388	4,29	0,98
10	" "	2,5	" " "	1:3	0,0408	4,5	1,19
11	" "	2,5	" $H_2O_2(FeSO_4)$	1:1	0,2333	25,77	22,46
12	" "	2,5	" " "	1:2	0,2197	24,27	20,96
13	" "	2,5	" " "	1:3	0,1906	21,1	17,79
14	" "	2,5	" $HOCl(NiSO_4)$	1:1	0,1417	15,65	12,34
15	" "	2,5	" " "	1:2	0,2066	22,81	19,50
16	" "	2,5	" " "	1:3	0,2070	22,87	19,56
17	Weizenstärke unlösl.	2,5	" KMnO	1:2	0,0843	8,94	4,49
18	" "	2,5	25° $H_2O_2(FeSO_4)$	1:2	0,2077	22,94	18,49
19	Maltose	2,8	" $KMnO_4$	1:1	0,1175	12,87	-
20	"	2,8	" "	1:2	0,1169	12,80	-
21	"	2,8	" "	1:3	0,0838	9,18	-
22	"	2,8	" $H_2O_2(FeSO_4)$	1:1	0,2237	24,5	-
23	Glykose	2,8	" $KMnO_4$	1:2	0,2220	21,9	18,92
24	"	2,8	" $H_2O_2(FeSO_4)$	1:1	0,2207	21,82	18,84
25	lösliche Stärke	2,5	-	-	0,03030	3,31	
26	unlösliche Stärke	2,5	-	-	0,0403	4,45	
27	Glykose	2,8	-	-	0,0272	2,98	

+) Glykuronsäure mit bas. Bleiacetat gefällt und der Niederschlag der Furfuroldestillation unterworfen.

superoxyd und etwas Ferrosulfat und mit Hypochlorit, wobei Nickelsulfat als Katalysator diente. Bei Glykose ergab der Leerversuch 2,98 % Glykuron. Zieht man diese Mengen von den bei der Oxydation erhaltenen Ausbeuten ab, so ergibt sich für Glykose eine Höchstausbeute von 18,92 %, für Maltose von 24,5 %. Wie eingangs erwähnt, hat schon JOLLES die Bildung von Glykuronsäure bei der Oxydation von Glykose mit Wasserstoffsuperoxyd nachweisen können (er arbeitete ohne Katalysator). Angaben über die erhaltenen Ausbeuten fehlen jedoch. Durch vorliegende Versuche konnte gezeigt werden, dass Glykuronsäure unter entsprechend gewählten Bedingungen in einer Ausbeute von 18,92 % entsteht.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich die Tatsache, dass die Glykuronsäure nicht nur, wie bisher bekannt, aus einfachen Monosacchariden durch Oxydation entsteht, sondern dass auch die Polysaccharide, am reichlichsten Cellulose, Glykuronsäure liefern und zwar direkt, d.h. ohne vorherige Hydrolyse zu Glykose. Merkwürdig ist, dass die Höchstausbeuten sämtlich bei 19-26 % der Theorie liegen. Es ist vielleicht erlaubt, daraus den Schluß zu ziehen, dass bei allen diesen Kohlehydraten die Oxydation unter entsprechend gewählten Bedingungen gleichmässig nach einem bestimmten Schema verläuft und zwar so, dass etwa ¼ - ⅕ in Glykuronsäure übergeführt wird, während der Rest in anderweitige Abbauprodukte übergeht.

Die natürliche Bildung der Pentosane aus Hexosen über Anhydro-Glykuronsäure-Derivate nach Schema B (Seite 11) gewinnt durch die vorstehenden, die Versuche von L.KALB und F.v.FALKENHAUSEN sowie von C.P.CROSS, E.BEVAN und L.BEADLE ergänzenden Feststellungen sehr an Wahrscheinlichkeit.

Experimenteller Teil.

A. Bildung der Glykuronsäure durch Oxydation von Cellulose.

Versuche 1-4: Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Als Ausgangsmaterial wurde anorganisches Filtrierpapier Nr.4 der Firma Schleicher & Schüll verwendet. Der Feuchtigkeitsgehalt desselben betrug 5,2 %. Dieses Papier hat vor anderen Filtrierpapierarten den Vorteil, dass es sich besonders leicht und restlos in Kupferoxyd-Ammoniak auflöst. Für sich mit Salzsäure destilliert, ergab es nur Spuren von Furfurol.

Die Oxydation wurde folgendermassen ausgeführt: 3 g Filtrierpapier (Trockengewicht) wurden in einer Lösung von 2,4 g Kupferhydroxyd[1] in 60 ccm 25 %igem Ammoniak in einer gutschliessenden Stöpselflasche, die von Zeit zu Zeit zur Druckausgleichung geöffnet wurde, bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt. Dies ist nach ungefähr ½ Stunde der Fall, wenn für gute Kühlung gesorgt wird. Hierauf wurde auf 300 ccm mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung der vorgesehenen Menge Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser tropfenweise unter Rühren bei Zimmertemperatur oxydiert. In der Regel wurde die Cellulose-lösung, sobald etwa die Hälfte des Permanganates verbraucht war, sehr dickflüssig; bei weiterer Oxydation wurde sie dann wieder dünnflüssiger. Nach Beendigung der Oxydation wurde der kolloidal gelöste Braunstein mit Schwefeldioxyd, das aus einer Bombe eingeleitet wurde, in Manganosalz übergeführt. Dabei wurde immer darauf geachtet, dass keine Erwärmung eintrat; ein Überschuss von schwefliger Säure wurde möglichst vermieden. Die so entstandene nunmehr grüne Lösung wurde für die nachfolgenden Versuche zur Bestimmung der Glykuronsäure in drei gleiche Teile geteilt.

---

1) Dargestellt nach GIBSON, Journ.Chem.Soc. 117, 479.

Der erste Teil (I, enthaltend 1 g) wurde genau mit 10 %iger Natronlauge neutralisiert und bei 80° Badtemperatur im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde dann für die Glykuronsäurebestimmung nach der TOLLENS'schen Methode weiter verarbeitet.

Der zweite Teil (II a) wurde unter Rühren mit 10 g Bleiglätte versetzt und solange weitergerührt, bis die Farbe der Lösung von grün nach blau umschlug. Es beginnt dann freies Ammoniak aufzutreten. Jetzt wurde abfiltriert (das Filtrat gab nur noch ganz schwache Reaktion mit Naphtoresorcin - Salzsäure - Benzol) und der Niederschlag einmal mit Wasser gewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet und zur Glykuronsäurebestimmung nach TOLLENS benützt. Das Filtrat von Bleiglätteniederschlag wurde neutralisiert, im Vakuum bei 80° Badtemp. eingedampft und der Trockenrückstand ebenfalls nach TOLLENS mit 12 %iger Salzsäure destilliert (IIb). Der dritte Teil der Lösung wurde zu Kontrollversuchen verwendet.

Für die einzelnen Oxydationsversuche wurden pro 1 g $C_6H_{10}O_5$ folgende Mengen Permanganat angewandt:
Versuch 1: 1,3 g, Vers.2: 2,6 g, Vers.3: 3,9 g, Vers.4: 5,2 g
An Furfurol-Phloroglucid (g) wurde gefunden:

	I	IIa	IIb
Versuch 1:	0,0139 0,0133	0,0123 0,0118	0,0007 0,0013
Versuch 2:	0,0918 0,0893	0,0901 0,0912	0,0014 Spuren
Versuch 3:	0,0229 0,0234	0,0229 0,0233	" "
Versuch 4:	0,0096 0,0090	0,0096 0,0082	" "

Versuche 5 und 6: Oxydation mit Kaliumpermanganat

5 g Filtrierpapier (Trockengewicht) wurden in Kupferoxyd-Ammoniak (Konzentration wie oben) gelöst und mit einer

gesättigten Lösung von 16,6 g (Vers.5) bezw. 24,9 g (Vers.6) $K_2S_2O_8$ oxydiert. Das Oxydationsgemisch blieb hierauf 2 Tage stehen und wurde dann wie oben weiter verarbeitet. An Furfurol-Phloroglucid (g) wurde gefunden:

	I	IIa	IIb
Versuch 5:	0,0086 0,0086	0,0089 -	0,0000 -
Versuch 6:	0,0038	0,0000	0,0000

(Zusammenstellung der Ausbeuten in Prozenten siehe Tab.1 (S.9) im theoretischen Teil.)

Versuch 7: Oxydation von Viskose mit Kaliumpermanganat.

30 g Filtrierpapier wurden zur Überführung in Alkali - Cellulose 24 Stdn. mit 18 %iger Natronlauge stehen gelassen und hierauf von überschüssiger Lauge durch Abpressen befreit. Das so vorbehandelte Material wurde darauf in einer Stöpselflasche mit 14 g Schwefelkohlenstoff ($C_6H_{10}O_5$: CS_2 = 1:1) geschüttelt und 2 Tage stehen gelassen. Unter Braunfärbung zerfloss die Cellulose. Die erhaltene Viskose wurde auf 1500 ccm mit Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung wurden dann je 50 ccm (= 1 g Substanz) genommen und oxydiert.

Oxydationsgrad $C_6H_{10}O_5$: O	g Permanganat pro 1 g $C_6H_{10}O_5$	Ausbeute an Phloroglucid in g
1 : 2	2,6	-
1 : 4	5,2	-
1 : 6	7,8	-
1 : 8	10,4	-
1 : 10	13,2	-
1 : 20	26,4	0,0041

Angesichts der unverhältnismässig grossen benötigten Menge von Kaliumpermanganat, die das Oxydationsgemisch mit Salzen belastet, wurden diese Versuche aufgegeben.

Versuche 8 und 9: Oxydation von Cellulosedextrin.

Das Präparat wurde als Nebenprodukt der Darstellung von Lignin nach R.WILLSTÄTTER und L.KALB durch starkes Verdünnen

des salzsauren Filtrates vom Lignin als weisser Niederschlag gewonnen. Das getrocknete Produkt, eine grauweisse körnige Masse, war in verdünnter Natronlauge leicht und klar löslich. Die Trockengewichtsbestimmung bei 105° ergab einen Feuchtigkeitsgehalt von 9,3 %. Die Substanz wurde in 10 %-iger Natronlauge gelöst und dann bei Vers. 8 mit 2, bei Versuch 9 mit 4 Atomen aktivem Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$ (Oxydationsmittel: Kaliumpermanganat) oxydiert. Die neutralisierten und reduzierten Oxydationsgemische wurden im Vakuum eingedampft und die Rückstände mit Salzsäure destilliert. Ausbeuten 0,009 g Phloroglucid und 0,030 g Phloroglucid.

Versuche 10 und 11: Bildung der Glykuronsäure durch Bleiglätte und Behandlung des Bleiglättenied-erschlages.

a) Mit Schwefelwasserstoff. - Die Lösung von 1 g Cellulose in 300 ccm Kupferoxydhydroxyd-Ammoniak wurden unter Anwendung von 2 Atomen Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$ mit Kaliumpermanganat oxydiert, das Mangandioxyd mit schwefliger Säure in Lösung gebracht und diese solange mit 20 g Bleiglätte gerührt, bis eine abfiltrierte Probe der Lösung nur noch ganz schwache Naphtoresorcin-Reaktion gab. Der Niederschlag wurde dann unter Druck mit Schwefelwasserstoff zersetzt und im Filtrat die vorhandene freie Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd ausgefällt. Hierauf wurde vom Bariumsulfatniederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum neutral eingedampft. Der Rückstand wurde der TOLLENS'schen Destillation unterworfen: 0,0257 g Phloroglucid.

b) Mit Schwefelsäure. - Derselbe Versuch wurde nochmals ausgeführt, doch diesmal der Bleiglättenniederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Zu diesem Zweck wurde mit Schwefelsäure angesäuert und solange mit Glasperlen geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe des Niederschlages ($PbSO_4$) nur noch schwach die Naphtoresorcin-Reaktion gab. Das Filtrat wurde wieder neutral eingedampft und ebenfalls der TOL-

LENS'schen Glykuronbestimmung unterworfen: 0,0899 g Phloroglucid.

B. Bildung der Glykuronsäure durch Oxydation von Stärke, Maltose und Glykose.

Das angewandte (Kahlbaum-) Präparat löslicher Stärke enthielt 11 % hydroskopische Feuchtigkeit (bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknet). Bei der Destillation mit 12 %iger Salzsäure lieferten 2,5 g Substanz 0,0300 g Furfurol-Phloroglucid (unrein).

Versuche 1 u.2: 1 Atom Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$. Oxydation bei 70-75°.

5 g lösliche Stärke wurden in 250 ccm Wasser kochend gelöst, die Lösung auf die Oxydationstemperatur von 70-75° abgekühlt und mit 3,2 g Kaliumpermanganat auf einmal zersetzt. Durch Umschwenken wurde das Permanganat in Lösung gebracht. Nach einigen Minuten wurde die Lösung braun. Das entstandene Mangandioxyd blieb zunächst kolloidal in Lösung, flockte aber beim Umschütteln aus. Hierbei trat vorübergehend nochmals die Permanganatfarbe auf. Nach endgültiger Entfärbung wurde mit 2 ccm Eisessig versetzt, um das entstandene freie Alkali zu binden. Die Reaktion auf Lackmus war daraufhin sauer. Nun wurde das Mangandioxyd durch Einleiten von möglichst wenig gasförmiger schwefliger Säure in Lösung gebracht, die vollkommen klare, farblose Flüssigkeit auf 300 ccm aufgefüllt und in zwei gleiche Teile geteilt. Die Reaktion der Lösung war jetzt schwach kongosauer.

Nr.1. - Die eine Hälfte = 150 ccm (entspr. 2,5 g Stärke), wurde bei 50-60° Badtemp. im Vakuum zum Sirup eingedampft und dieser mit 100 ccm 12 %iger Salzsäure in den zur TOLLENS'schen Furfuroldestillation dienenden Kolben übergespült. Die Destillation ergab 0,0598 g Furfurol-Phloroglucid.

Nr.2. - Die anderen 150 ccm wurden mit Soda sorgfältig neutralisiert und mit 30 ccm 10 %iger basischer Bleiacetatlösung gefällt. Die Reaktion war dann alkalisch (Curcuma).

Der entstandene Niederschlag (Bleisulfat und basisches glykuronsaures Blei neben anderen Bleisalzen) wurde nach mehrstündigem Absitzenlassen abgesaugt und feucht mit 100 ccm 12 %iger Salzsäure in das Destillationsgefäss zwecks Furfuroldestillation übergespült: 0,0472 g Furfurol-Phloroglucid.

Es sei bemerkt, dass die Fällung der Glykuronsäure nur dann einigermassen vollständig ist (Prüfung durch die Naphtoresorcin-Salzsäure-Reaktion von Niederschlag und Lösung), wenn die Lösung vor der Fällung mit basischem Bleiacetat neutral oder höchstens sehr schwach sauer ist. Nach Zusatz von basischem Bleiacetat muss sie auf Curcuma deutlich alkalisch reagieren. Manganhydroxyd fällt dabei noch nicht in störendem Maße mit aus; bei längerem Stehen war dies bisweilen der Fall, was sich dann durch die oberflächliche Braunfärbung (Autoxydation zu Mangandioxydhydrat) bemerkbar machte.

Versuche 3 u.4: 2 Atome Sauerstoff bei 70-75°. 5 g lösliche Stärke wurden in 250 ccm Wasser kochend gelöst und bei 70-75° mit 6,5 g Kaliumpermanganat oxydiert. Es wurde im übrigen wie unter Nr.2 und 3 verfahren. Die reduzierte auf 300 ccm aufgefüllte Lösung wurde in 2 Teile geteilt:

Nr.3. - 150 ccm (enthaltend 2,5 g Stärke) wurden wie unter Nr.1 im Vakuum eingedampft und mit 12 %iger Salzsäure destilliert: 0,0712 g Furfurol-Phloroglucin.

Nr.4. - 150 ccm (enthaltend 2,5 g Stärke) wurden wie unter Nr.2 mit basischem Bleiacetat gefällt. Die Destillation des Bleiniederschlages ergab: 0,0683 g Furfurol-Phloroglucid.

Versuche 5 u.6: 3 Atome Sauerstoff bei 70-75°.

5 g lösliche Stärke; 250 ccm Wasser; 9,6 g Kaliumpermanganat. Es wurde wie unter Nr.1 und 2 verfahren, schliesslich auf 300 ccm aufgefüllt und in 2 gleiche Teile geteilt.

Nr.5. - 150 ccm (entspr. 2,5 g Stärke) ergaben wie unter Nr.1 behandelt und mit 12 %iger Salzsäure destilliert: 0,071 g

Nr.6. - 150 ccm (entspr.2,5 g Stärke) wurden wie unter Nr.2 mit basischem Bleiacetat gefällt. Der Bleiniederschlag ergab: 0,0655 g Furfurol-Phloroglucid.

Nr.7. - 2 Atome Sauerstoff bei 20°.

2,5 g lösliche Stärke in 150 ccm Wasser wurden bei 20° mit 3,2 g Kaliumpermanganat versetzt, dieses durch Umschütteln in Lösung gebracht und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Zusatz von 1 ccm Eisessig, Reduktion des Mangandioxyds mit Schwefeldioxyd und Eindampfen im Vakuum zum Sirup: 0,1720 g Furfurol-Phloroglucid.

Oxydation von löslicher Stärke mit Wasserstoffsuperoxyd.

Qualitative Vorversuche.

Es wurde käufliches 3 %iges Wasserstoffsuperoxyd benützt. Die Titration des Präparates ergab einen Gehalt von 2,73 g Wasserstoffsuperoxyd in 100 ccm.

Die Lösung von 5 g Stärke in 200 ccm Wasser wurde mit 60 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Das Oxydationsverhältnis entsprach ca. 1,5 Atomen Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$. Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur (20°) 36 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit war noch viel unverbrauchtes Wasserstoffsuperoxyd vorhanden (Prüfung durch Braunfärbung von Manganohydroxyd). Die Stärke schien wenig angegriffen (Blaufärbung der Lösung mit Jod). Die Lösung wurde in 5 Teile geteilt und dieselben mit folgenden Zusätzen weitere 48 Stunden stehen gelassen.

	Prüfung auf H_2O_2	Jodstärke Reaktion	Naphtoresorcin-Reaktion an Glykuronsäure
1. Kontrollversuch ohne Zusatz	+	blau	-
2. Zusatz: ca. ½ ccm 25 %iges Ammoniak	-	blau	-
3. " etwas Ferrosulfat	-	farblos	stark
4. " " Nickelsulfat	+	violett	stark
5. " " Vanadinsaures Ammoniak	+	blau	-

Quantitative Versuche.

Versuche 8-10. Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak: 1-3 Atome Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$.

Nr.8. - 5 g lösliche Stärke wurden in 100 ccm siedendem Wasser gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 10 ccm Ammoniak und 39 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in zwei gleiche Teile geteilt, die je 2,5 g Stärke enthielten und deren einer für die qualitativen Untersuchungen, der andere für die quantitative Bestimmung der Glykuronsäure benützt wurde. Wie sich zeigte, war nach 20-stündigem Stehen das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Die Reaktion auf Stärke mit Jod war um denselben Zeitpunkt rotviolett. Die andere Hälfte wurde dann im Vakuum (Badtemp. 50-60°) zum Sirup eingedampft und dieser der Destillation mit 12 %iger Salzsäure unterworfen. 0,0334 g Furfurol-Phloroglucid.

Nr.9. - 5 g lösliche Stärke, 100 ccm Wasser, 10 ccm konz. Ammoniak, 77 ccm Wasserstoffsuperoxyd. Halbierung des Gemisches. Nach 20-stündigem Stehen war das Wasserstoffsuperoxyd fast verbracht. Jod-Stärkereaktion violett. Aufarbeitung der zweiten Hälfte (entspr. 2,5 g Stärke) nach Nr.8. 0,0338 g Furfurol-Phloroglucid.

Nr.10. - 5 g lösliche Stärke, 100 ccm Wasser, 10 ccm Ammoniak, 116 ccm Wasserstoffsuperoxyd und Halbierung des Gemisches. Nach 20-stündiger Reaktionsdauer Aufarbeitung der zweiten Hälfte wie unter Nr.8. 0,0408 Furfurol-Phloroglucid.

Versuche Nr.11-13. Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat: 1-3 Atome Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$.

Nr.11. - Die Lösung von 5 g löslicher Stärke in 100 ccm Wasser wurde mit 38 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 0,1 g Ferrosulfat versetzt. Teilung des Reaktionsgemisches in

zwei Hälften wie unter Nr.8. Nach 16 Stdn. war weder Stärke noch Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen. Naphtoresorcin-Reaktion der Lösung schwach. Aufarbeitung der nicht benützten Hälfte (entspr. 2,5 g Stärke) nach Nr.8 0,2333 g Furfurol-Phloroglucid.

Nr.12. - 5 g lösl. Stärke, 100 ccm Wasser, 77 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 0,1 g Ferrosulfat. Halbierung des Gemisches. Nach 16-stündigem Stehen war das Wasserstoffsuperoxyd fast ganz verbraucht. Stärkereaktion negativ. Naphtoresorcin-Reaktion stark. Aufarbeitung der unbenützten Hälfte (entspr. 2,5 g Stärke) nach Nr.8 0,2197 g Furfurol-Phloroglucid.

Nr.13. - 5 g lösliche Stärke, 100 ccm Wasser, 116 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 0,1 g Ferrosulfat. Halbierung des Gemisches. Nach 3 Tg. Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, Stärkereaktion negativ. Sehr starke Naphtoresorcin-Reaktion. Aufarbeitung der einen Hälfte (2,5 g Stärke) nach Nr.8

0,1906 g Furfurol-Phloroglucid.

Oxydation löslicher Stärke mit unterchloriger Säure:

Versuche Nr.14-16. 1-3 Atome Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$.

Nr.14. - 5 g lösliche Stärke, 100 ccm Wasser, 50 ccm Natriumhypochloritlösung (100 ccm = 7,3 g aktives Chlor). Teilung des Reaktionsgemisches in zwei Hälften nach Nr.8. In qualitativen Versuchen mit der einen Hälfte liess sich feststellen, dass die Oxydation selbst nicht nach Zusatz einiger Tropfen 10 %iger Nickelsulfatlösung unter Bildung von Glykuronsäure vonstatten ging. Dagegen entstand die Säure reichlich beim Ansäuern mit Essigsäure. Es wurde daraufhin die andere Hälfte (2,5 g Stärke) angesäuert und das Gemisch 3 Tage stehen gelassen. Die Lösung roch dann noch stark nach Chlor. Dieses wurde durch Einleiten von schwefliger Säure zerstört, die Lösung mit Soda soweit abgestumpft, dass die zuerst blaue Farbe von Kongopapier nach Violett umschlug; dann wurde im Vakuum eingedampft. Die Destilla-

tion des Rückstandes nach TOLLENS ergab: 0,1417 g Furfurol-Phloroglucid.

Nr.15. - 2,5 g lösl. Stärke, 50 ccm Wasser, 30 ccm Natriumhypochloritlösung. Aufarbeitung unter Ansäuern usw. wie in Nr.14: 0,2066 g Furfurol-Phloroglucid.

Nr.16. - 2,5 g lösl. Stärke, 50 ccm Wasser, 45 ccm Natriumhypochloritlösung. Aufarbeitung wie in Nr.14: 0,2070 g Furfurol-Phloroglucid.

Oxydation unlöslicher Weizenstärke.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Präparates betrug 11,03 % (bei 100° getrocknet).

Blindversuch: 2,5 g wasserfreie, unlösliche Weizenstärke lieferten mit 12 %iger Salzsäure nach TOLLENS destilliert: 0,0351 g Furfurol-Phloroglucid (unrein).

Nr.17. - Kaliumpermanganat: 2 Atome Sauerstoff pro $C_6H_{10}O_5$ bei 20°.

2,5 g unlösl. Stärke wurden mit 150 ccm kochendem Wasser verkleistert und darin nach Abkühlung auf 20° 3,2 g Permanganat unter Rühren aufgelöst. Das Gemisch blieb über Nacht stehen. Die Lösung war dann entfärbt und das Mangandioxyd in Gallertform abgeschieden. Durch Umschütteln trat Ausflockung ein. Weiterverarbeitung wie in Vers.Nr.1: 0,0843 g Furfurol-Phloroglucid.

Ein kleiner Teil der Stärke blieb bei der Oxydation unlöslich: leichter flockiger Niederschlag in der mit Schwefeldioxyd reduzierten Lösung.

Nr.18. - Wasserstoffsuperoxyd-Ferrosulfat: 2 Atome Sauerstoff. 2,5 g unlösl. Stärke wurden mit 150 ccm kochendem Wasser verkleistert und dann bei 20° 38 ccm 2,73 %iges Wasserstoffsuperoxyd und 0,05 g Ferrosulfat zugegeben. Nach 12-stündigem Stehen auch hier unvollständige Verflüssigung der Stärke.(Leichter, weisser Niederschlag.) Aufarbeitung nach Nr.1: 0,2077 g Furfurol-Phloroglucid.

Oxydation von Maltose.

Der Blindversuch mit Maltose ergab keine wägbare Menge Furfurol-Phloroglucid.

Versuche 19-21: Kaliumpermangant 1,2 u. 3 Atome Sauerstoff pro ½ $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$.

Je 2,8 g Maltose (Kahlbaum-Präparat) wurden bei 25° mit 1,6 (Nr.19) bezw. 3,2 (Nr.20) bezw. 4,8 (Nr.21) g Kaliumpermanganat oxydiert. Das Permanganat war nach einigen Stunden entfärbt; bei Nr.21 trat Erwärmung auf 40° ein. Bei den anderen Versuchen war sie geringer. Aufarbeitung nach Nr.1.

Ausbeuten an Furfurol-Phloroglucid: 0,1175 g (Nr.19), 0,1169 g (Nr.20), 0,0838 g (Nr.21).

Versuch 22: Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat: 1 Atom Sauerstoff.

2,8 g Maltose, 150 ccm Wasser, 19 ccm 2,73 %iges Wasserstoffsuperoxyd, 0,05 g Ferrosulfat. Aufarbeitung nach Nr.8: 0,2237 g Furfurol-Phloroglucid.

Oxydation von Glykose.

2,8 g der verwendeten wasserfreien Glykose (Kahlbaum-Präparat) ergaben mit 12 %iger Salzsäure destilliert: 0,0272 g Furfurol-Phloroglucid (unrein).

Versuch 23: Kaliumpermanganat: 2 Atome Sauerstoff pro $C_6H_{12}O_6$.

2,8 g Glykose, 150 ccm Wasser, 3,2 g Kaliumpermanganat. Schon nach ½ Std. Entfärbung (dabei Ausscheidung von Mangandioxydgallerte, die beim Umschütteln ausflockt). Selbsterwärmung von 20° auf 30°. Nach Zusatz von 1,2 ccm Eisessig wurde nach Nr.2 aufgearbeitet: 0,222 g Furfurol-Phloroglucid.

Versuch 24: Wasserstoffsuperoxyd-Ferrosulfat: 1 Atom Sauerstoff.

2,8 g Glykose, 150 ccm Wasser, 19 ccm 2,73 %iges Wasserstoffsuperoxyd, 0,05 g Ferrosulfat. Nach mehrstünd. Stehen bei 25° war das Oxydatiobsmittel verbraucht. Aufarbeitung nach Nr.8: 0,2207 g Furfurol-Phloroglucid.

ZUR KENNTNIS DER LIGNINSULFOSÄUREN.

Einleitung und Übersicht.

Zu den Arbeiten über das Konstitutionsproblem des Lignins sind die Ligninsulfosäuren, die in grosser Menge in den Ablaugen der Sulfitzellstoff-Fabrikation enthalten sind, schon vielfach, besonders von P.KLASON, O.MELANDER, C.DORRÉE und HALL, E.HEUSER, O.HÖNIG und anderen als Untersuchungsobjekt herangezogen worden. Wenn auch für Abbauversuche der schwer abspaltbare Schwefel eine Komplikation mit sich bringt, so ist doch das wissenschaftliche Interesse an den Ligninsulfosäuren aus dem Grunde berechtigt, weil der Sulfitprozess wohl einer der schonendsten Abscheidungsarten des Lignins darstellt und diesen Stoff - abgesehen von der Addition der schwefligen Säure - konstitutionell sicher unverändert lässt.

Es wird daher schon seit langer Zeit versucht, die Ligninsulfosäuren in möglichst reiner Form aus der Ablauge zu isolieren, um sie dann unter geeigneten Bedingungen abzubauen. Wie bei anderen Ligninpräparaten haben die Abbauversuche allerdings auch hier bis jetzt noch zu keinen gut definierten Spaltstücken geführt, die einen tieferen Einblick in die Konstitution des Lignins erlauben. Als bescheidenes, wichtigstes Resultat sehen wir auch hier lediglich die Isolierung kleiner Mengen von Protokatechusäure (bei der Kalischmelze), während im übrigen nur niedere aliphatische Säuren erhalten wurden.

Die Ligninsulfosäuren liegen in der Ablauge im Gemenge mit Kohlehydraten, Umwandlungsprodukten der im Holze vorhandenen Harze und Eiweißstoffe, sowie anorganischen Salzen vor.

Zu ihrer Isolierung hat man meist die Fällung mit Mineralsäuren oder die Abscheidung in Form mehr oder weniger

schwer lösliche Salze benützt. Auch die Dialyse ist herangezogen worden.

Die Literaturangaben über die Resultate dieser Methoden sind sehr verschieden. Die Ausbeuten und der Reinheitsgrad des erhältlichen Produktes scheint nicht nur stark von der Konzentration der Ablauge, sondern auch von den jeweils wechselnden Mengen der anwesenden Begleitstoffe abhängig zu sein.

Da aus den vorliegenden Angaben nicht zu ersehen ist, welcher Weg nun eigentlich den Vorzug verdient, sollten in nachstehender Untersuchung die am aussichtsreichsten erscheinenden Verfahren einmal an ein und demselben Ablaugematerial vergleichend durchgeprüft werden. Als Resultate dieser Versuche konnten zunächst zwei vereinfachte, zeitlich abgekürzte Fällungsverfahren ausgearbeitet werden. Trotzdem führte der Vergleich mit der Dialyse zu der Überzeugung, dass diese, was die Einfachheit der Methode und die Reinheit des erhaltenen Produktes betrifft, den Fällungsmethoden unbedingt vorzuziehen ist.

Gelegentlich der Untersuchung der Dialyse wurde beobachtet, dass zusammen mit den vorhandenen Zuckern und anorganischen Salzen auch ein grösserer Anteil leichter diffundierbarer Ligninsulfosäuren durch die Membran wandert, wobei sich im Verlauf der Dialyse gleichzeitig eine Fraktionierung dieser weniger hoch kolloidalen Sulfosäuren ergab. Im Rahmen vorliegender Arbeit lag nur eine qualitative Feststellung dieses für weitere Untersuchungen beachtenswerten Befundes.

Mit dem durch Dialyse gereinigten Hauptmaterial wurden Abbauversuche durch Oxydation mit verschiedenen Mitteln unternommen und zwar unter Anwendung des methylierten Produktes. Der leitende Gedanke dabei war, durch die Alkylierung die im Ligninkomplex vorhandenen freien Hydroxylgruppen zu schützen und so die Oxydation in eine günstigere Richtung zu führen.

Die Hoffnung, so zu gut definierten höhermolekularen Abbauprodukten zu gelangen, hat sich aber nicht erfüllt. Es konnten lediglich die bekannten, auch mit nichtmethylierten Ligninsulfosäuren entstehenden aliphatischen Säuren, wie Oxalsäure und Essigsäure, festgestellt werden+).

Zur Isolierung der Ligninsulfosäuren.

A. Fällungsmethoden.

Bei der Fällung der Ligninsulfosäuren mit Mineralsäuren oder der Abscheidung in Form von Salzen muss immer mit einem Überschuss des Fällungsmittels gearbeitet werden, dessen aussalzende Wirkung man zu Hilfe nimmt; denn sowohl die freien Sulfosäuren, als auch deren Salze (auch das Barium- und ß-Naphtylaminsalz) sind mehr oder weniger wasserlöslich. Es ergibt sich daraus der Vorteil einer Vorkonzentration der ursprünglichen Ablauge, ebenso aber auch die Schwierigkeit des Auswaschens des Fällungsproduktes. Es ist klar, dass unter diesen Umständen das Auswaschen mit grossen Verlusten verbunden ist; dazu kommt, dass die Ligninsulfosäuren dabei zunehmend schlechter filtrierbar werden und die Filter schliesslich vollkommen verschmieren. An eine rationelle Isolierung ist auf diese einfache Weise nicht zu denken.

O.MELANDER[1]) gewann die Sulfosäuren durch Aussalzen mit Kochsalz oder Chlorcalcium und reinigte das stark salzhaltige Produkt durch Lösen in Alkohol und Fällen aus der alkoholischen Lösung mit Äther. Fast quantitativ verläuft die Fällung mit ß-Naphtylamin-Chlorhydrat nach P.KLASON[2]). Das ligninsulfosaure ß-Naphtylamin ist bei Überschuss des Fällungsmittels so gut wie unlöslich. Von der Anwendung

---

+) Über diesen Versuch wird nur im experimentellen Teil kurz berichtet.

1) Cellulosechem. 2, 41 (1922).

2) Svensk.Kem.Tidska 34, 4 (1922); C. 1922, III, 55.

dieser Methode wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch abgesehen, da sie eine fremde organische Substanz hereinbringt, die nachträglich wieder sorgfältig entfernt werden muss. Nach den Literaturangaben scheint es überhaupt fraglich zu sein, ob deren restlose Entfernung möglich ist[1]. Ich werde darauf noch zurückkommen.

O.HÖNIG und J.SPITZER[2] fällten die eingedampfte Ablauge mit starker Schwefelsäure, strichen die ausgeschiedenen freien Sulfosäuren auf Ziegel und liessen sie 6 Wochen lang trocknen. Dann lösten sie das Produkt in Wasser und fällten die Säuren daraus in Form der Bariumsalze unter Zusatz von Alkohol. Die Ausbeute betrug nur 10 % vom Gewicht der in der Ablauge vorhandenen Trockensubstanz.

Zunächst wurde die Methode von HÖNIG und SPITZER nachgearbeitet, wobei das 6-wöchentliche Trocknen auf Ziegeln mühelos durch wiederholtes Abzentrifugieren und Waschen mit wenig Wasser umgangen wurde; doch konnte die darauffolgende Überführung in die Bariumsalze für die beabsichtigte Darstellung in grösserem Maßstabe in keiner Weise befriedigen, weil hierfür ausserordentlich grosse Mengen an Alkohol benötigt würden.

In der Absicht, die Zuhilfenahme der Bariumsalze und die Verwendung von Alkohol auszuschalten, ging ich dazu über, die Möglichkeiten des einfachsten Weges: Ausfällung der Sulfosäuren mit Mineralsäuren und Auswaschen des gefällten Produktes, eingehender zu studieren. Wie vorauszusehen war, ist die Konzentration der Ablauge und der fällenden Mineralsäure von ausschlaggebender Bedeutung für die Ausbeute. Überraschend

---

1) B. 53, 706, 1862, 1864 (1920); 55, 448 (1922); 58, 375, 1761 (1925); E.HÄGGLUND, Cellulosechem. 6, 29 (1925); C.DORÉE u. HALL, Soc.Ind. 43, 254 (1924); 44, 270 (1925).

2) M. 39, 443 (1917).

war der grosse Einfluss der Temperatur auf die Beschaffenheit des Produktes in kolloider Hinsicht.

Es erwies sich als zweckmässig, die Ablauge auf ein Viertes des ursprünglichen Volumens einzuengen, sodass sie gegen 30 g Gesamttrockensubstanz in 100 ccm enthielt. Von dem beim Einengen sich abscheidenden Calciumsulfat war dabei abfiltriert worden. Bei dieser Konzentration erhielt man die besten Ausbeuten an Ligninsulfosäuren durch Fällen mit dem gleichen Volumen konzentr. Salzsäure bei 75°, nämlich 17 %, bezogen auf die Gesamttrockensubstanz der verwendeten Ablauge. Mehr Salzsäure lieferte ungleichmässige Fällungen. Bei niedrigerer Temperatur ging die Ausbeute stark zurück.

Tabelle 1.

Je 100 ccm eingeengte Ablauge enthielten 29,3 g Gesamttrockensubst., bezw. 26,8 g an aschefreiem organ.Material.

Versuch Nr.	Fällungsmittel	Temp.	Ausbeuten (aschefrei) g	in %	Aschegehalt	Löslichkeit in Alkohol
1	HCl	0°	2,3	8,6	8,5	-
2	HCl	20	2,7	10,1	8,7	-
3	HCl	75	4,6	17,2	8,5	-
4	H_2SO_4	0	8,5	31,8	8,9	+
5	H_2SO_4	20	8,4	31,3	8,5	-
6	HCl+NaCl	20	12,3	45,9	19,1	-
7	H_2SO_4+ NaCl	20	12,1	45,2	19,3	-
8	NaCl	20	11,3	43,0	27,6	-

Günstiger als Salzsäure wirkt Schwefelsäure. Man fällt am besten mit dem gleichen Volumen einer Mischung gleicher Raumteile konz. Schwefelsäure und Wasser. Die Ausbeute betrug hier, gleichgültig, ob bei 0 oder 20° gefällt wurde, 31-32 %. Höhere Temperaturen und Konzentrationen sind hier

wegen beginnender Zersetzung (Verkohlung) nicht anwendbar. Während die mit Salzsäure in der Hitze ausgefällten Sulfosäuren von gequollen-körniger Beschaffenheit waren, schieden sie sich bei tiefer Temperatur, besonders mit Schwefelsäure, in Form eines feinen Schlammes ab. Überraschenderweise zeigte sich nur das mit Schwefelsäure bei 0° erhaltene Produkt als glatt in heissem Alkohol löslich und aus dieser Lösung mit Äther wieder fällbar.

Die Hauptschwierigkeit bereitet das Auswaschen des Fällungsproduktes. Wie schon erwähnt, kommt ein Filtrieren und Auswaschen mit Wasser wegen der schleimigen Beschaffenheit und der mit der Entfernung der anhaftenden Mineralsäure zunehmenden Löslichkeit nicht in Frage. Ein guter Erfolg wurde dagegen durch Zentrifugieren und öfteres Waschen unter Dekantieren mit 11 %iger Kochsalzlösung erzielt. Auf diese Weise wurde bei den in der Tabelle angegebenen Versuchen verfahren, wobei das Auswaschen bis zur neutralen Reaktion der verdünnten Kochsalzlösung ohne grössere Verluste fortgesetzt werden konnte. Der Aschegehalt des Produktes hielt sich dabei in erträglichen Grenzen und zwar ziemlich konstant bei 8,5 - 9 Prozent.

Weiter wurde gefunden, dass sich die Ausbeute erheblich steigern lässt, wenn man die Fällung durch Mineralsäure mit einer Aussalzung durch Kochsalz kombiniert. Man verwendet als Fällungsmittel in diesem Falle am besten ein Gemisch gleicher Volumenteile gesättigter Kochsalzlösung und konz. Salzsäure o d e r Schwefelsäure. Es war nun überraschend, dass sich die Sulfosäuren, die dabei in der Form eines feinen Schlammes ausfielen, ohne jede Schwierigkeit durch gewöhnliches Filter absaugen und mit verd. Kochsalzlösung neutral waschen liessen. Diese Präparate waren allerdings stärker kochsalzhaltig. Die Ausbeute (aschefrei) betrug rund 45 %, der Aschegehalt ca. 19 %.

Zum Vergleich war es von Interesse, auch den Erfolg des Aussalzens mit Kochsalz allein (O.MELANDER)[1] kennen zu lernen. Es zeigte sich aber, dass das so erhältliche Produkt trotz des hohen Salzgehaltes von 27 % von schleimiger Beschaffenheit und sehr schlecht filtrierbar war. Es scheint also der besondere Effekt der Filtrierbarkeit durch obige Kombination des Aussalzens in stark saurer Lösung bedingt zu sein.

Vorstehende Versuche führten also zu zwei Verfahren zur Fällung der Ligninsulfosäuren aus Sulfitablauge bestehend:

1) In der Fällung mit Schwefelsäure unter Isolierung und Auswaschen des Produktes mit verdünnter Kochsalzlösung durch Zentrifugieren und
2) in der Fällung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und gesättigter Kochsalzlösung unter Isolierung und Auswaschen mit verdünnter Kochsalzlösung durch Absaugen.

Die erste Methode liefert das reinere Produkt, die zweite die höhere Ausbeute. Man könnte nun den Salzgehalt dieser Produkte noch wesentlich durch Dialyse verringern. Es geht aber dabei der Hauptvorteil dieser Fällungsmethoden, nämlich die kurze Zeitbeanspruchung der Ausführung, verloren. Legt man auf die Gewinnung aschearmerer Präparate Wert, so arbeitet man besser überhaupt mit Dialyse, die, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, eine entsprechende Reinigung der Sulfosäuren gestattet und trotzdem gute Ausbeuten ergibt.

---

1) l.c.

B. Dialyse.

Die Dialyse ist von M.SAMEC und M.BEBECK[1], sowie von W.FUCHS[2] zur Isolierung der Ligninsulfosäuren benützt worden. Letzterer gibt an ungefähr 60 % vom Gewicht der in der Ablauge enthaltenen Trockensubstanz in Form von Sulfosäuren erhalten zu haben. Er betrachtet es als unsicher, inwieweit sein Präparat von Polysacchariden befreit war. Es sei hierzu bemerkt, dass es einstweilen nicht bekannt und auch schwer einwandfrei festzustellen ist, ob und in welchem Umfange wasserlösliche Polysaccharide in der Sulfitablauge bezw. in den daraus isolierten Ligninsulfosäuren enthalten sind. Die Möglichkeit ihres Vorkommens besteht insofern, als ein Teil der Hemicellulosen und sicher auch kleine Cellulosemengen beim Sulfitprozess in Lösung gehen. Es ist nicht sicher, ob diese Polysaccharidmengen restlos zu einfachen Zuckern abgebaut werden und ihr volles Äquivalent in den bekannten Monosacchariden der Sulfitablauge finden.

Hier ist nun eine neue Untersuchung von F.KURZ[3] von Wichtigkeit. Sie scheint die Frage dahin zu beantworten, dass wahrscheinlich keine nennenswerten Mengen von Polysacchariden mehr in der Ablauge anwesend sind. Der genannte Autor stellte nämlich fest, dass das Reduktionsvermögen der Sulfitablauge durch saure Hydrolyse „nur in wenigen Fällen und auch da nur eine unbeträchtliche Erhöhung" erfährt. Es sei dazu bemerkt, dass die manchmal tatsächlich beobachtete Erhöhung des Reduktionsvermögens überdies gar nicht von der Hydrolyse anwesender Polysaccharide, sondern durch beginnende Spaltung des Ligninkomplexes selbst bedingt sein kann.

---

1) C. 1911, I, 2034.
2) W.FUCHS, Chemie des Lignins, 1926.
3) Cellulosechem. 8, 4 (1927).

Bei meinen Versuchen legte ich Wert darauf, den Vorgang der Dialyse der Sulfitablauge systematisch durch Untersuchung der in bestimmten Zeitabschnitten durch die Membran diffundierten Dialysate zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurden in aliquoten Teilen der Dialysate jeweils der Gesamttrockenrückstand, die Menge des beim Eindampfen abgeschiedenen Calciumsulfates und das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung bestimmt. Dann wurde noch die Beschaffenheit der mit ß-Naphtylamin-Chlorhydrat erhältlichen Fällungen qualitativ untersucht. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, nehmen die Zahlen für Gesamttrockenrückstand, Calciumsulfat und Reduktionsvermögen der Dialysate im Verlaufe der Dialyse rasch ab und ergeben schliesslich Minimalwerte, die dann konstant bleiben (vgl. Dialysate IV u. V).

Tabelle 2.

	Kupferzahl +)	Org.Trokkensubst. aschefrei (105°) g	Gips 105° g	Dialysendauer (Tage)
1 Liter Sulfitablauge:	31,2	67,4	5	-
Dialysenrückstand:	6	42,5	0,2	15
Dialysat I:	22	12,2	2,1	3
Dialysat II:	16	6,4	1,5	3
Dialysat III:	9,5	4,6	0,3	3
Dialysat IV:	3,2	1,5	0,1	3
Dialysat V:	3,1	1,5	0,1	3

Mit Dialysat IV ist das Diffundieren der einfachen Zucker, der anorganischen Salze und der höher dispersen Anteile der Ligninsulfosäuren zu einem gewissen Abschluss gekommen, sodass man wohl berechtigt ist, die Reinigung

+) Die Bestimmung der Kupferzahl nach C.G.SCHWALBE (= g red.Cu auf 100 g aschefreie Substanz) geschah in der Ausführung nach E.HÄGGLUND (Der Papierfabrikant 17, 301 (1919).

hier als beendet zu betrachten, wenn sich auch ergibt, dass kleine, konstante Substanzmengen noch weiterhin durch die Membran wandern. Es handelt sich hier wohl um ein langsames Diffundieren der bereits weitgehend gereinigten, höher kolloiden Ligninsulfosäuren. Das geringe Reduktionsvermögen der Dialysate IV u.V und des Hüllenninhaltes dürfte sicher nicht mehr von noch anwesenden Kohlehydraten herrühren, sondern den Ligninsulfosäuren selbst zukommen.

Schon P.KLASON[1], ferner O.HÖNIG und J.SPITZER[2] haben gezeigt, dass die Sulfitablauge nicht eine einzige bestimmte Ligninsulfosäure, sondern ein Gemenge mehrerer solcher Sulfosäuren enthält. Durch fraktionierte Fällung, die besonders eingehend HÖNIG und SPITZER mit den Bariumsalzen durchgeführt haben, lassen sich analytisch deutlich unterscheidbare Fraktionen gewinnen.

Eine solche Fraktionierung der Ligninsulfosäuren in verschiedene - einstweilen nur qualitativ gekennzeichnete - Anteile, konnte in vorliegender Untersuchung auch bei der Dialyse beobachtet werden. Es wurde schon gesagt, dass gleichzeitig mit den Zuckern und anorganischen Salzen, auch gewisse Anteile der Ligninsulfosäuren selbst in die Dialysate übergehen. Schon von Anfang an geben die Dialysate die für Ligninsulfosäure charakteristischen Niederschläge mit ß-Naphtylamin-Chlorhydrat.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, unterscheiden sich nun diese Naphtylaminsalze in Farbe und Löslichkeit voneinander.

---

1) l.c.
2) l.c.

Tabelle 3.

Naphtylamin-fällungen:	Farbe d.Naph-tylaminfällgn.	Konsistenz der Salze	Löslichkeit in Alkohol
Sulfitablauge	dunkelgelb	voluminös	teilweise
Dialysenrückstand	hellgelb	feinflockig	-
Dialysat I	dunkelgelb	grobflockig	Spuren
" II	gelb	feinflockig	"
" III	gelb	"	"
" IV	hellgelb	"	-
" V	hellgelb	"	-

Die Fällungen wurden in der Weise ausgeführt, dass etwa gleich konzentrierte Proben der ursprünglichen Ablauge des Hülleninhaltes und der 5 Dialysate mit einer konzentrierten Lösung von ß-Naphtylamin-Chlorhydrat versetzt und die entstandenen Niederschläge nach Stehen über Nacht abfiltriert wurden. (Die Flüssigkeiten gaben auf weiteren Zusatz von Naphtylamin-Chlorhydrat keine Fällungen mehr.)

Die Farbe der Fällungen geht von schmutzig-dunkelgelb bei der Rohablauge und Dialysat I in reines Hellgelb bei Dialysat IV, V und Dialysenrückstand über. Die Löslichkeit in Alkohol sinkt mit fortschreitender Dialyse. Die Fällungen der beiden Dialysate IV und V gleichen auch in dieser Hinsicht dem Dialysenrückstand.

Ferner zeigten sich in dem Verhalten gegenüber Natronlauge folgende, bemerkenswerte Unterschiede: Wurden die ß-Naphtylamin-Fällungen durch überschüssige 10 %ige Natronlauge zersetzt, die ausgeschiedene Naphtylamin-Base durch Ausäthern entfernt und zur wässrigen Flüssigkeit starke Salzsäure gegeben, so fielen im Falle der Ablauge und des Dialysates I hierbei gelbe, den Naphtylaminsalzen ähnliche Niederschläge aus, im Falle des Dialysenrückstandes und der Dialysate II - V nur die farblosen Sulfosäuren.

Aus diesem abweichenden Verhalten der aus der Ablauge und Dialysat I erhaltenen Naphtylamin-Fällungen geht deutlich hervor, dass hier das Naphtylamin zum Teil in fester, durch Natronlauge nicht spaltbarer Bindung enthalten sein muss. Vielleicht liegen auch Kondensationsprodukte mit Zuckern vor. Man sieht daraus, dass die Isolierung der Ligninsulfosäuren aus roher Sulfitablauge mit Naphtylamin nicht einwandfrei sein kann. Es erklärt sich nunmehr der schon erwähnte Befund verschiedener Forscher, wonach das Naphtylamin aus den so isolierten Sulfosäuren nicht mehr restlos entfernbar ist.

Die genauere Untersuchung der in den Dialysaten enthaltenen Ligninsulfosäuren und ihre eventl. Beziehungen zu den Fällungsreaktionen von HÖNIG und SPITZER wäre von Interesse, lag indessen nicht mehr im Bereich des Themas der vorliegenden Arbeit.

Auf jeden Fall ergibt sich aus der Möglichkeit, neben den Zuckern und anorganischen Beimengungen auch gewisse leichter diffundierbare Ligninsulfosäuren successive von deren Hauptmenge abzutrennen, dass die Dialyse ein geeignetes Verfahren darstellt, um in einfacher Weise aus roher Ablauge ein - soweit man davon überhaupt sprechen kann - einheitliches Reinigungsprodukt zu bekommen.

Neben dem guten Reinigungseffekt bei geringem Aschegehalt (6,35 %) des erhältlichen Präparates zeigt sich die Dialyse auch hinsichtlich der Ausbeute den Fällungsmethoden als entschieden überlegen. Bei der Dialyse wurden aus 73,2 g Gesamttrockensubstanz in der verwendeten Ablauge 42,5 g aschefreie Trockensubstanz in gereinigter Form gewonnen; auf aschefreies Ausgangsmaterial umgerechnet entspricht dies einer Ausbeute von 63 %.

Methylierung der Ligninsulfosäuren.

Die Ligninsulfosäuren enthalten ebenso wie alle anderen Ligninpräparate teils freie, teils methylierte Hydroxylgruppen. Für die gereinigten Bariumsulfonate fanden M.HÖNIG und J.SPITZER[1] Methoxylgehalte um 11 %, P.KLASON[2] für ein Calciumsulfonat 12,57 %. Durch Einwirkung von Methylierungsmitteln lässt sich der ursprüngliche Methoxylgehalt erhöhen. Die Angaben über die hierbei erreichten Höchstmethoxylgehalte schwanken beträchtlich. KLASON kam durch Methylierung in der Wärme zu 19,7 %, E.HEUSER und S.SAMUELSON[3] brachten durch mehrmalige Methylierung den Methoxylgehalt auf 25,43 %. W.FUCHS[4] konnte den ursprünglichen Methoxylgehalt eines durch Dialyse gereinigten ligninsulfosauren Calciumsalzpräparates von 11 % durch dreimalige Methylierung auf 15,9 % steigern.

In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls ein durch Dialyse gereinigtes Calciumsulfonat methyliert. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen unter allmählichem Zusatz von Dimethylsulfat zur alkalischen Lösung des Sulfonates ausgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Methylierung bei Zimmertemperatur wesentlich günstiger verläuft als in der Wärme[5]. Während der ursprüngliche Methoxylgehalt von 12,19 % in der Kälte bei einmaliger Methylierung auf 23,53 %, bei nochmaliger auf 26,13 % stieg, konnte er bei 60° nur auf 17,1 %, bezw. 17,85 % gebracht werden. Eine Bildung wasserunlöslicher Produkte, wie sie P.KLASON bei der Methylierung erhielt, konnte ich - in Übereinstimmung mit W.FUCHS - nicht beobachten.

---

1) l.c. 2) B. 54, 2417 (1921).
3) Cellulosechem. 3, 78 (1922). 4) l.c.
5) Dieselbe Beobachtung hat übrigens F.URBAN bei der Methylierung von Salzsäurelignin und Cellulose gemacht. Cellulosechem. 7, 73 (1926).

Experimenteller Teil.

Isolierung der Ligninsulfosäuren durch Fällung.

Es stand abgegorene Sulfitablauge der Firma Cellulosefabrik Kriftel Ph.Offenheimer zur Verfügung. Zu den Isolierungsversuchen durch Fällung wurde sie auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens im Vakuum konzentriert und von dem sich dabei ausscheidenden Calciumsulfat abfiltriert. Gesamttrockenrückstand des eingedampften Präparates 29,3 g in 100 ccm. Aschegehalt des Trockenrückstandes 14,6 %. 100 ccm enthielten demnach 26,8 g organisches Material.

Versuche Nr.1-3: Salzsäurefällung bei 0°, 20° und 75°.

100 ccm der konzentr. Ablauge wurden bei den verschiedenen Temperaturen tropfenweise unter Rühren mit jeweils 100 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedenen Ligninsulfosäuren wurden abzentrifugiert und so oft mit 11 %iger Natriumchloridlösung unter Zentrifugieren und Dekantieren gewaschen, bis die Flüssigkeit gegen Lackmuspapier neutral reagierte. Die Niederschläge wurden bei 105° getrocknet.

Ausbeuten und Aschegehalt siehe Tabelle 1 (Seite 31).

Versuch Nr.4: Schwefelsäurefällung bei 0°.

100 ccm konz. Ablauge wurden zunächst bei Wasserbadtemperatur mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und nach dem Erwärmen von den entstandenen geringen Mengen Calciumsulfat abfiltriert. Hierauf wurde auf 0° gekühlt und unter Rühren bei dieser Temp. mit 100 ccm Schwefelsäure (1:1) versetzt. Die ausfallenden Sulfosäuren setzten sich rasch ab, was durch Zentrifugieren vervollständigt wurde. Sie wurden mit sehr wenig Wasser unter Zentrifugieren gewaschen, dann zur weiteren Reinigung in 250 ccm heissem Alkohol aufgelöst und aus der dunkelbraunen, über Talkum filtrierten Lösung mit dem gleichen Volu-

men Äther wieder ausgefällt. Die Umfällung aus Alkohol wurde nochmals wiederholt. Dann wurde unter Dekantieren mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Versuch Nr.5: Schwefelsäurefällung bei 20°.

Die Fällung erfolgte wie unter Nr.4. Da dieses Präparat in Alkohol nicht löslich war, wurde lediglich unter Dekantieren und Zentrifugieren mit Natriumchlorid-Lösung neutralgewaschen.

Versuche Nr.6 und 7: Fällung mit Mineralsäure bei Gegenwart von Natriumchlorid.

100 ccm konz. Ablauge wurden mit 50 ccm gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt und unter Rühren bei Zimmertemperatur in Vers. Nr.6 50 ccm Salzsäure, in Nr.7 50 ccm Schwefelsäure zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert (was in diesem Falle glatt gelingt) und mit verd. Natriumchlorid-Lösung neutral gewaschen.

Versuch Nr.8: Aussalzung mit konz. Natriumchlorid-Lösung.

100 ccm konz. Ablauge wurden mit 200 ccm gesättigter Kochsalzlösung 5 Stdn. geschüttelt, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und mit verd. Natriumchlorid-Lösung gewaschen.

Ausbeuten und Aschegehalt der erhaltenen Präparate siehe Tabelle 1.

Isolierung der Ligninsulfosäuren durch Dialyse von Sulfitablauge unter Aufarbeitung der Dialysate in Fraktionen.

1 Liter Sulfitablauge wurde im ganzen 15 Tage im Gutbier'schen Schnelldialysator dialysiert. Dabei wurde immer nach je 3 Tagen das Dialysat durch dest. Wasser ersetzt. Auf diese Weise wurden neben dem schliesslich verbleibenden Hülleninhalt 5 Dialysate erhalten. Diese Dialysate I bis V wurden auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, die

Trockenrückstände in je 50 ccm Wasser gelöst, über Nacht stehen gelassen und das ungelöst gebliebene Calciumsulfat abfiltriert. In aliquoten Teilen der vom Calciumsulfat filtrierten Flüssigkeiten, die wieder auf bestimmte Volumina aufgefüllt wurden, wurde die Trockensubstanz (105°) und die Schwalbe'sche Kupferzahl (in der Ausführung nach E.HÄGGLUND) bestimmt. Dieselben Daten wurden in gleicher Weise auch für den Hülleninhalt sowie für die als Ausgangsmaterial dienende Sulfitablauge bestimmt.

Dialysat I: Gesamt-Trockenrückstand: 15,2 g; Aschegeh.: 4,3 %; $CaSO_4$: 2,1 g; Cu-Zahl 22 (1,22 g Subst.: 42,2 ccm n/10 $KMnO_4$).

Dialysat II: Ges.-Trockenrückst.: 8,6 g; Aschegeh.: 2,3 %; $CaSO_4$: 1,5 g; Cu-Zahl 16 (0,64 g Subst.: 16,1 ccm n/10 $KMnO_4$).

Dialysat III: Ges.-Trockenrückst.: 5,9 g; Aschegeh.: 2,0 %, $CaSO_4$: 0,3 g; Cu-Zahl 9,5 (0,46 g Subst.: 6,87ccm n/10 $KMnO_4$).

Dialysat IV: Ges.-Trockenrückst.: 1,61 g; Aschegeh.: 0,6 %; $CaSO_4$: 0,1 g; Cu-Zahl 3,2 (1,5 g Subst.: 7,55ccm n/10 $KMnO_4$).

Dialysat V: Ges.-Trockenrückst.: 1,61 g; Aschegehalt: 0,6 %; $CaSO_4$: 0,1 g; Cu-Zahl 3,1 (0,5 g Subst.: 7,35ccm n/10 $KMnO_4$).

Dialysenrückstand: Ges.-Trockenrückstand: 43,5 g; Aschegeh. 6,35%; $CaSO_4$: 0,2 g; Cu-Zahl 6 (0,43 g Subst.: 4,01ccm n/10 $KMnO_4$).

Sulfitablauge: Ges.-Trockenrückst.: 73,2 g; Aschegeh.: 16,1 %; $CaSO_4$: 5 g; Cu-Zahl 32,2 (0,34 g Subst.: 16,53 ccm n/10 $KMnO_4$).

Materialdarstellung für die Methylierung.

Die Sulfitablauge wurde in Pergamentsäcken zunächst 2 Wochen in stehendem Wasser vordialysiert, wobei die Dialysate täglich durch frisches Wasser ersetzt wurden. Die so vorbehandelte Lauge wurde auf etwa 2/3 ihres Volumens eingedampft und in Portionen im Gutbier'schen Schnelldialysator (fassend 1 Liter) in fliessendem Wasser weiterdialysiert, bis eine

Probe des Hülleninhaltes Fehling'sche Lösung beim Kochen nur noch in Spuren reduzierte. Der Hülleninhalt wurde dann auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Auf diese Weise wurden nach und nach etwa 60 g ligninsulfursaures Calcium erhalten:

Analyse: 0,1702 g Subst.: 0,0764 g H_2O; 0,389 g CO_2.
0,239 g Subst.: 0,0365 g $CaSO_4$.
0,3217 g Subst.: 0,1425 g $BaSO_4$.
0,1668 g Subst.: 0,3602 g AgJ; Methoxyl: 12,19 %;
Asche : 5,92 %.
C 49,94 % ; H 5,02 % ; Ca 3,92 % ; S 6,08 %.

Methylierung der Ligninsulfosäuren.

Je 3 g des wie vorstehend durch Dialyse gewonnenen ligninsulfosauren Calcium wurden in 100 ccm Wasser gelöst, eine Lösung von 9,2 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser hinzugefügt und unter schnellem Rühren 30 g Dimethylsulfat eingetragen. Die Zugabe erfolgte tropfenweise innerhalb 10 Stdn. Nach dem Zerstören des noch vorhandenen Dimethylsulfates wurde solange dialysiert, bis im Dialysat keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Der Hülleninhalt wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, bezw. falls die Methylierung nochmals wiederholt wurde, nur entsprechend eingeengt.

Erste Methylierung bei Zimmertemperatur.

Methoxylbestimmung: 0,1950 g Subst.: 0,3476 g AgJ.
Methoxylgehalt: 23,53 %; Ausbeute: 48,4 %; Aschegeh.: 1,6 %.

Zweite Methylierung bei Zimmertemperatur.

Methoxylbestimmung: 0,1478 g Subst.: 0,2926 g AgJ.
Methoxylgehalt: 26,13 %; Ausbeute: 49,2 %; Aschegeh.: 5,2 %.

Erste Methylierung bei 60°.

0,1044 g Subst.: 0,1350 g AgJ; Methoxylgehalt: 17,1 %;
Ausbeute: 37,4 %; Aschegehalt: 2,1 %.

Zweite Methylierung bei 60°.

0,1036 g Subst.: 0,1401 g AgJ; Methoxylgehalt: 17,85 %;
Ausbeute: 49,4 %; Aschegehalt: 3,2 %.

Oxydationsversuche mit den methylierten Sulfosäuren.

Um den eventuellen Einfluss der Methylierung auf den Oxydationsverlauf festzustellen, wurden neben sämtlichen Versuchen mit den methylierten Lignisulfosäuren Parallelversuche mit dem nicht methylierten (durch Dialyse gewonnenen) Präparat ausgeführt.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. - Je 2 g methyliertes (bezw. 2 g nicht methyliertes) ligninsulfosaures Calcium wurden in 200 ccm Wasser gelöst und unter Rühren tropfenweise mit wechselnden Mengen Kaliumpermanganatlösung (4 %ig) bei verschiedenen Temperaturen oxydiert. Nach Entfärbung des Kaliumpermanganates wurde das Oxydationsgemisch unter Zusatz einer zur Reduktion des ausgeschiedenen Mangandioxydes ausreichenden Menge schwefligen Säure kongosauer gemacht und die Flüssigkeit im Extraktionsapparat ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden eingedampft und der zurückgebliebene Syrup auf Säuren untersucht.

Material: je 2 g ligninsulfosaures Calcium	$KMnO_4$ in g	Versuchstemperatur in Grad	Versuchsdauer in Stunden	Im Ätherauszug des angesäuerten Reakt.-Gem. gefunden: Oxalsäure	Essigsäure
methyliertes Produkt	6	15	3	-	-
	3	15	1,57	0,3	+
	3	20	1,5	0,4	+
	3	30	1	0,1	+
	1,5	30	1,75	?	+
	1,5	60	0,25	-	-
nicht methyliertes Produkt	6	15	3	-	-
	3	15	1,25	0,3	+
	3	20	1,25	0,3	+
	3	30	1	0,1	+
	1,5	30	1,5	-	+
	1,5	60	0,33	-	-

Die methylierten Sulfosäuren lieferten also ebenso wie die nicht methylierten als fassbare Oxydationsprodukte lediglich Oxalsäure (in fast übereinstimmenden Mengen) und Essigsäure. Ebenso verliefen zwei analoge nicht weiter aufgeführte Versuchsreihen bei Gegenwart von Magnesium-Sulfat. Die Methylierung vermag also die Oxydation mit Kaliumpermanganat in keine günstigere Richtung zu leiten.

Oxydation mit Natriumhypochlorit.

Je 2 g methyliertes (bezw. 2 g nicht methyliertes) ligninsulfosaures Calcium wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit Natriumhypochlorit-Lösung unter Anwendung von 0,5 - 2 g aktivem Chlor oxydiert. Die ursprünglich tiefbraunen Lösungen entfärbten sich hierbei. Sie wurden dann unter Zusatz einer zur Reduktion des unverbrauchten Oxydationsmittels ausreichenden Menge schwefliger Säure versetzt, mit Schwefelsäure kongosauer gemacht und auf das Vorhandensein ätherlöslicher Oxydationsprodukte geprüft. Es konnte nur Essigsäure gefunden werden, (sowohl bei den methylierten, wie nicht methylierten Sulfosäuren).

Material:	Aktives Chlor in g	Versuchsdauer in Stunden	Endreaktion der Lösung auf KJ-Stärke	Essigsäure im Ätherauszug
methyliertes Produkt	0,5	4	-	-
	1	8	-	-
	1,5	11	+	+
	2	12	+	+
nicht methyliertes Produkt	0,5	3,5	-	-
	1	6	-	-
	1,5	8	+	+
	2	10	+	+

Dieselben Resultate ergaben Oxydationsversuche mit Bleidioxyd in schwefelsaurer Lösung.

ZUR KENNTNIS DES 2,4-DINITRO-CHLORBENZOLS.

Einleitung.

Im Rahmen einer grösseren synthetischen Arbeit auf dem Indolgebiet haben L.KALB, L.DITTMAR und F.NEVELY[1] versucht, zur Darstellung kernsubstituierter Oxindol-3-Propionsäuren von der α-Phenylglutarsäure auszugehen. Es sollte diese Säure durch Nitrierung zum o,p-Dinitroderivat und durch darauffolgende Reduktion, analog der A.v.BAEYER'schen[2] Oxindolsynthese, unter gleichzeitigem Ringschluss in die 6-Aminooxindol-3-propionsäure übergeführt werden. Während im Verlaufe dieser Arbeiten für die Darstellung der vorher schwer zugänglichen α-Phenylglutarsäure ein neues, ergiebiges Verfahren gefunden wurde, stiess die Nitrierung auf unerwartete Schwierigkeiten. Es gelang nicht, das o,p-Dinitroderivat in guter Ausbeute zu bekommen. Lediglich die für den beabsichtigten Zweck wertlose p-Nitrophenylglutarsäure war in grösserer Menge zu fassen. Als Hauptursache des uneinheitlichen Verlaufes der Nitrierung wurde die unvermeidliche Oxydationswirkung der Salpetersäure auf den aliphatischen Rest, vermutlich insbesondere auf das am tertiären Kohlenstoff sitzende Wasserstoffatom, festgestellt.

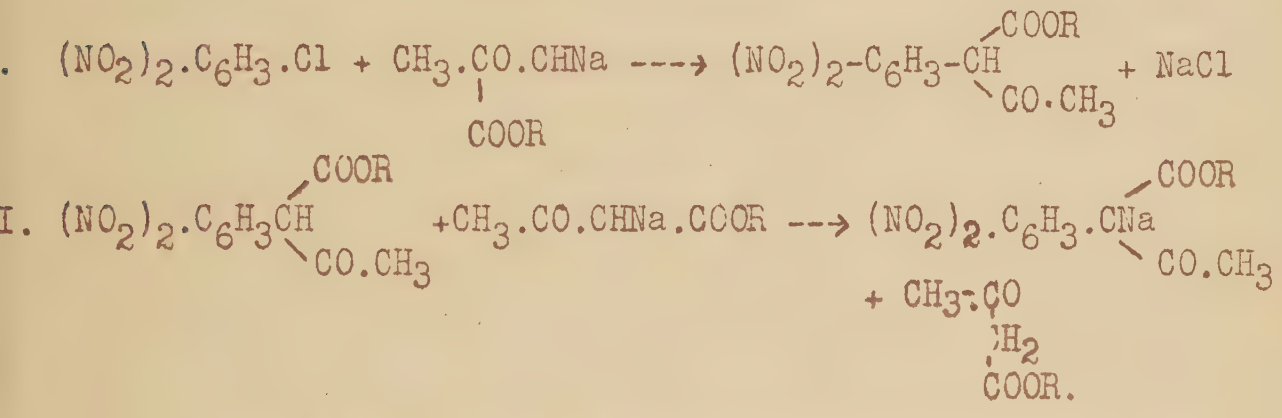
Es lag daher nahe, nach Methoden zu suchen, bei denen die o,p-Dinitrophenylglutarsäure - zunächst wenigstens dem Kohlenstoffskelett nach - aus Komponenten aufgebaut wird, deren eine die Nitrogruppen schon von vorneherein in den gewünschten Stellungen enthält.

---

1) L.DITTMAR, Dissertation München 1925.
F.NEVELY, Dissertation München 1927.
2) Ann. 140, 1 (1866).

Allgemeiner Teil.

Mir erwuchs die Aufgabe, die Möglichkeit einer Kondensation des 2,4-Dinitrochlorbenzols mit Glutaconsäure- bezw. Acetondicarbonsäure-Ester zu untersuchen. Dieser Weg schien insoferne aussichtsreich, da es bereits H.HENRICH[1] gelang, Dinitrochlorbenzol mit Malonsäureester und Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat zu kondensieren. Die Kondensation erfolgt derart, dass Dinitrochlorbenzol unter Natriumchlorid-Abscheidung mit der Natriumverbindung des Esters nach folgendem Schema reagiert:



Man erhält also als Reaktionsprodukt schliesslich die Natriumverbindung des Dinitro-phenyl-Acetessigesters, aus der durch Mineralsäure der freie Ester erhalten wird.

A. Darstellung des Glutaconsäureesters und Versuch einer Kondensation desselben mit 2,4-Dinitrochlorbenzol.

Der Glutaconsäureester wird dargestellt nach C.BLAISE[2], indem man Acetondicarbonsäureester zu ß-Oxyglutarsäureester mittels Natriumamalgam reduziert und diesen mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Da die ß-Oxyglutarsäure sehr schwer kristallisiert, wurde der Versuch gemacht, sie, abweichend von der Vorschrift von C.BLAISE gleich in der vorliegenden sirupösen Form mit Essigsäureanhydrid in Glutarconsäureester überzuführen. Dies gelang sehr gut und es ist dadurch

---

1) B. 42, 602.
2) Bl. (3), 29, 1014.

eine grosse Zeitersparnis gegenüber dem bisherigen Verfahren von BLAISE erzielt worden. Die Ausbeute entsprach der von C.BLAISE angegebenen. Die Reinheit des Produktes wurde wegen der vorgenommenen Abänderung der Darstellungsmethode noch besonders durch Verbrennung und Molekularrefraktion festgestellt. Es ist bemerkenswert, dass der Ester bei längerem Stehen sich schwach gelb färbt, was in der Literatur nicht angegeben ist. Frisch destillierter Ester ist eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmen Geruch.

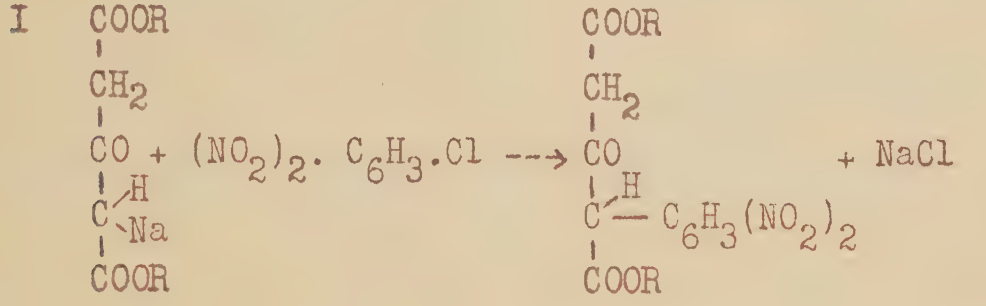
Eine Kondensation des Esters mit Dinitrochlorbenzol liess sich in den verschiedensten Lösungsmitteln und trotz Variierung der Versuchsbedingungen nicht durchführen. Als Endprodukt erhielt man immer dunkelgefärbte Harze, die bald fest erstarrten und aus denen sich durch Hochvakuumdestillation nur Spuren von unveränderten Dinitrochlorbenzol überdestillieren liessen. Wahrscheinlich ist die Verharzung des Esters dadurch bedingt, dass die Nitrogruppen zu Nebenreaktionen Anlass geben.

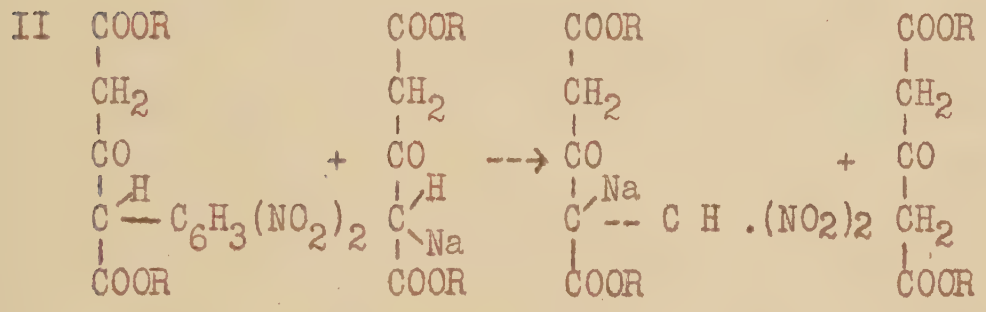
B. Kondensation von Acetondicarbonsäureester mit 2,4-Dinitrochlorbenzol.

Die Kondensation von Acetondicarbonsäureester führte zu einem Erfolg, wenn auch die Ausbeute an Kondensationsprodukt dieses nicht gerade als günstige Ausgangsbasis für weitere synthetische Arbeiten erschienen liess. Es zeigte sich, dass die Ausbeute stark von der Reaktionstemperatur, wie auch von der Art des Lösungsmittels abhängig ist. Andererseits war zu beobachten, dass jedes Abgehen von der nach der Theorie benötigten Gewichtsmenge der Ausgangsstoffe die Ausbeute empfindlich herabsetzt.

Die Reaktion erfolgt nach dem gleichen Schema, wie beim Acetessigester, nämlich in der Weise, dass eine der reaktionsfähigen Methylengruppen des Natriumacetondicarbonsäureesters

mit Dinitrochlorbenzol unter Austritt von Natriumchlorid reagiert, worauf das entstandene Kondensationsprodukt das Natriumatom eines zweiten Natriumacetondicarbonsäureesters an sich nimmt.





In folgender Tabelle sind die Resultate der wichtigsten Versuchsreihe zusammengestellt:

Versuch Nr.	Acetondicarbonsäureester g	Dinitrochlorbenzol g	Angew. Natrium g	Lösungsmittel	Temp.	Ausbeute g	Ausbeute % der Theorie
1	10,6	5,1	1,2	Äther	15	0,7	11,5
2	10,6	5,1	1,2	Äther	Wasserbad	1,2	19,8
3	16	7,6	1,8	Benzol	15	0,5	5,5
4	10,6	5,1	1,2	Benzol	Wasserbad	1,5	24,6
5	10,6	5,1	1,2	Toluol	"	1,8	29,5
6	10,6	5,1	1,2	Xylol	"	1,9	31,2
7	10,6	5,1	1,2	Alkohol	"	1,0	16,4
8	16	7,6	1,8	Xylol	"	0,9	9,8

Experimenteller Teil.

A. Glutaconsäureester nach abgeändertem Verfahren von C.BLAISE.

Elementaranalyse: 0,2801 g Subst. 0,1886 g H_2O; 0,5917 g CO_2

Berechnet:	58,01 % C	7,55 % H
Gefunden :	57,72 % C	7,60 % H

Molekularrefraktion: $d_4^{20} = 1,0499$ $\quad \frac{(n^2 - 1) \cdot m}{(n^2 + 2) \cdot d} = 47,27$

$n_D = 1,44747$

Aus den Atomrefraktionen berechneter Wert: 46,87.

B. Kondensation des Aceton-dicarbonsäureesters mit 2,4-Dinitrochlorbenzol.

10,6 g Acetondicarbonsäureester werden mit 150 ccm trocknem Xylol verdünnt und in die Lösung 1,2 g Natrium eingetragen. Man muss dabei auf dem Wasserbad erwärmen, um alles Natrium in Lösung zu bringen. Dann wird eine Lösung von 5,1 g Dinitrochlorbenzol in 60 ccm trocknem Xylol hinzugefügt und noch 2 Stdn. weiter erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei rotbraun und zugleich scheidet sich neben Natriumchlorid die Natriumverbindung des Esters als dunkelbraunes Öl ab. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in einen geräumigen Scheidetrichter übergeführt, wiederholt mit Wasser und dann mit verd. Natronlauge extrahiert, bis die Auszüge nur noch schwach gelb gefärbt sind. Aus den alkalischen Extrakten scheidet sich durch Ansäuern mit Mineralsäure ein zähflüssiges, hellbraunes Öl aus. Dieses besteht aus einer Lösung des Kondensationsproduktes in unverändertem Acetondicarbonsäureester. Beim längeren Stehen oder rascher durch Behandeln des Gemisches mit Äther-Petroläther scheidet sich der Dinitroester in Form langer, hellgelber Nadeln ab. Der aus abs. Alkohol umkristallisierte Ester schmilzt bei 168°.

0,0925 g Subst.; 0,102 g CO_2; 0,345 g H_2O.

Berechnet:	48,9 % C	4,38 % H
Gefunden :	48,99% C	4,29 % H.

0,1154 g Subst.; 8,04 ccm N (18°, 724 mm).

Berechnet: 7,61 % N Gefunden: 7,60 % N.

LEBENSLAUF.

Ich wurde am 25. Mai 1900 als Sohn des † städt. Amtsoffizianten Heinrich Koch zu Regensburg geboren und besuchte die dortige Volks- und Oberrealschule. Während des Krieges wurde ich zu, 3.bayer.Fuss-Artl.Regiment eingezogen. 1920 absolvierte ich die Mittelschule und widmete mich hierauf an der Universität München dem Studium der Chemie. 1924 legte ich das erste, 1925 das zweite Verbandsexamen ab. Hierauf begann ich mit meiner Promotionsarbeit.